LIBRARY
SEP 16 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 127 · HEFT 8—10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 13b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb (Vorstand: Prof. Dr. Fr. Bubanović)
Josip Mikšić, Adolf Režek und Zvonimir Pinterović: Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin 189

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität in Prag
Hans Waldmann: Über eine neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe 195

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin)
Wsewolod Nekrassow und N. Melnikow: Über die Ester der halogenierten Alkohole. (III. Mitteilung) 210

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L.
K. Brand und Walter Bausch: Über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe. (10. Mitteilung) 219

K. Brand, Otto Horn und Walter Bausch: Die elektrochemische Darstellung von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 und von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2. (11. Mitteilung) . . . 240

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln
Joseph Loevenich, Wilhelm Becker u. Theobald Schröder: Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV . . . 248

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig
Arnold Weißberger und Herbert Bach: Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol 260

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck
Josef Zehenter und Friedrich Plass: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. (II. Mitteilung) 263

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb
(Vorstand: Prof. Dr. Fr. Bubanović)

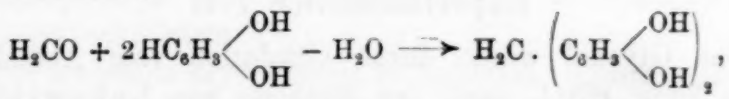
Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin

Von **Josip Mikšić, Adolf Režek** und **Zvonimir Pinterović**

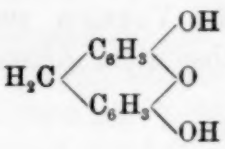
(Eingegangen am 23. Mai 1930)

Theoretischer Teil

Im Anschluß an die Arbeit des erstgenannten Autors „Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin“ [1]), worin dieser zu mehreren Produkten, und zwar zu: 9-[α, 2′, 4′-Trioxybenzyl]-3,6-dioxyxanthen (β-Resemin), Bis-[3,6-dioxy-1, 2, 7, 8-tetrahydroxanthyl]-9,9′ (Resjankin) und 9-[x-Oxymethyl-x, x-dioxyphenyl]-3, 6, 9-trioxyxanthen (Resperin) gelangte, und den Reaktionsgang so deutete, daß naszierender Wasserstoff — die Reaktion wurde in feuchtätherischer Lösung des Oxalylchlorides und Resorcins in der Anwesenheit des elementaren Na und K ausgeführt — das Oxalylchlorid zum Chlorglyoxal bzw. Glyoxal reduzierte. Die durch Reduktion so entstandenen Produkte reagierten mit Resorcin ähnlich wie das Formaldehyd und Resorcin unter Bildung des Tetraoxydiphenylmethans nach Möhlau [2]):



das durch Austritt von Wasser zu Dioxyxanthen:



verwandelt wird.

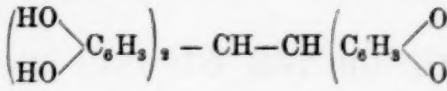
---

[1]) J. Mikšić, Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin, dies. Journ. **119**, Nr. 7 u. 8 (1928).

[2]) Möhlau u. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum 1908, S. 196.

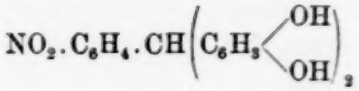
Da das Glyoxal ein Doppelaldehyd ist, so wurde angenommen, daß mit einem Mol davon vier Mole Resorcin reagieren werden, was sich tatsächlich verwirklicht hat.

Demzufolge ist das neuentstandene Produkt als ein symm. Octooxytetraphenyläthan:



zu deuten, das nach erfolgter Anhydrisierung gleichfalls ein Xanthenderivat ergibt. Dies wird besonders durch die grüne, für Xanthenderivate charakteristische Fluorescenz erhärtet.

Analoge Reaktionen wurden auch von anderen Verfassern ausgeführt; so wurden die Reaktionsprodukte von arom. Aldehyden (Benzaldehyd) mit Resorcin von Ryder[1]), Liebermann und Lindebaum[2]) bereitet. Weiterhin haben Varda und Zenon[3]) m-Nitrobenzylidendiresorcin aus m-Nitro-benzaldehyd und Resorcin:



hergestellt.

Ein strukturell ähnliches Produkt erhielt Causse[4]) aus Acetaldehyd und Resorcin [Acetaldehyd-bis-(3-oxy-phenyl)-acetal], wie auch aus Aceton und Resorcin [Aceton-bis-(3-oxy-phenyl)-Acetal].[5])

Experimenteller Teil

Das Glyoxal wurde durch Oxydation vom Acetaldehyd mittels konz. HNO_3 nach der Methode von Lubawin[6]) dargestellt. Zur Befreiung von anorganischen Salzen wurde der bei der Destillation im Vakuum zurückbleibende Sirup des Glyoxals zuerst mit absolutem Alkohol ausgezogen, und der

---

[1]) Ber. 19, 1388 (1886).
[2]) Ber. 37, 1178 (1904).
[3]) Beilstein, Handbuch d. org. Chem. Bd. VI, 801.
[4]) Ber. 17, 2892 (1884).
[5]) Beilstein, Handbuch der org. Chem. Bd. VI, 801.
[6]) Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. II, S. 83.

nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erhaltene Rückstand in trockenem Äther aufgenommen und von dem geringen unlöslichen Anteil durch Filtration getrennt. Die ätherische Lösung des Glyoxals wurde mit Chlorcalcium getrocknet und abfiltriert. Eine solche Lösung des Glyoxals ist im Dunkeln sehr lange Zeit haltbar. Die Konzentration der Lösung des Aldehyds wurde in einem Teile nach Verdampfen des Äthers durch Überführung in das Osazon bestimmt.

In einem Dreiliterkolben wurden 265 g trockenes Resorcin in einem Liter absoluten Äthers gelöst. Hierzu wurden 30 g Glyoxal in 100 ccm ätherischer Lösung und danach unter Umschütteln 120 g P_2O_5 zugefügt. Das bald rot werdende Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß etwa 9 Stunden erwärmt. Am nächsten Tage wurde der Äther abdestilliert, zu der dunkelroten Masse 500 ccm Wasser zugegeben und so lange im Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Äther verschwand. Dabei löste sich die ganze Masse auf. Während des Stehens über Nacht fiel eine gelbe Masse aus, die abgesaugt, mit etwas Wasser verrieben, abermals filtriert wurde. Das Produkt wurde dreimal aus kochendem Wasser unter Zusatz kleiner Mengen gereinigter Tierkohle umkrystallisiert. Jedesmal wurde die filtrierte Lösung über Nacht stehen gelassen. Es ergaben sich schließlich 42 g reine Substanz, d. h. 16% der Theorie.

Ähnlich verläuft die Reaktion beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Glyoxals und Resorcins, jedoch ist die Ausbeute wegen eintretender Oxydationen geringer (etwa 5%).

Die Substanz krystallisiert in farblosen, dünnen, länglichen Nadeln, die am Lichte allmählich rosa, dann gelblich gefärbt werden.

Das Octooxytetraphenyläthan löst sich schwer in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, woraus es beim Abkühlen am besten krystallisiert, und zwar mit $^1/_2$ Mol H_2O, das es während 10 stündiger Erwärmung auf 100° C verliert. Ferner ist die Substanz in Pyridin, Methylalkohol, Äthylalkohol löslich. Nach Zusatz von Äther zur äthylalkoholischen Lösung fällt sie langsam in feinen Krystallen aus, aber ohne Krystallwasser; Schmp. 235—236° (unkorr.) unter Zers. Amylalkoholische Lö-

sung fluoresciert schwach gelblichgrün. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol, Äthylacetat, Essigsäure, Phenol, Toluol.

Krystallwasserhaltige Substanz:

103,0, 141,8 mg Subst.: 249,6, 359,0 mg CO_2, 43,7, 62,7 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}O_8 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (471) Ber. C 66,24 H 4,88
Gef. „ 66,10, 66,11 „ 4,86, 4,74.

Krystallwasserfreie Substanz:

106,5, 83,0 mg Subst.: 257,0, 203,4 mg CO_2, 45,3, 35,0 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}O_8$ (462) Ber. C 67,53 H 4,76
Gef. „ 67,34, 67,48 „ 4,80, 4,80.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts der Substanz (Makro- und Mikromethode; Methyl- und Äthylalkohol, Ebulioskopisch) zeigten sich solche Unregelmäßigkeiten, daß man zu keinem günstigen Resultate gelangt. Vielleicht ist die Ursache darin zu suchen, daß die Substanz beim Reiben stark elektrisch wird. Dagegen gelang die Bestimmung des Molekulargewichtes des acetylierten Produktes ohne Schwierigkeiten, wie unten angeführt.

Acetylderivat. In eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Pyridin wurden portionsweise 5 g bei 100° C entwässerte Substanz eingetragen. Die Lösung erfolgte bald. Schon nach einstündigem Stehen des verschlossenen Gefäßes begann die Ausscheidung einer farblosen gelatinösen Masse. Nach 24 Stunden wurde der Brei mit Eis verrieben, abgesaugt, und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Hiernach wurde das Produkt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und langsames Fällen mit Äther gelangte man schließlich zu einem schön krystallisierenden Produkte. Übrigens zeigt schon das mit Äther ausgefällte feine Pulver unter dem Polarisationsmikroskop krystallinische Struktur. Das Acetylderivat ist eine farblose, auch am Lichte beständige Substanz vom Schmp. 270° (unkorr.); sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, schwer in Alkoholen und fast gar nicht in Äther.

117,2, 143,6 mg Subst.: 271,1, 331,4 mg CO_2, 48,8, 62,3 mg H_2O.

12,965 mg in 2701,0 mg Chloroform: $\Delta = 0{,}023°$
10,429 mg in 2595,9 mg „ : $\Delta = 0{,}019°$ } Ebulioskopisch.

$C_{42}H_{38}O_{16}$ (798) Ber. C 63,13 H 4,79
Gef. „ 63,00, 62,94 „ 4,66, 4,86.

Ber. Mol.-Gew. 798
Gef. „ 810, 820.

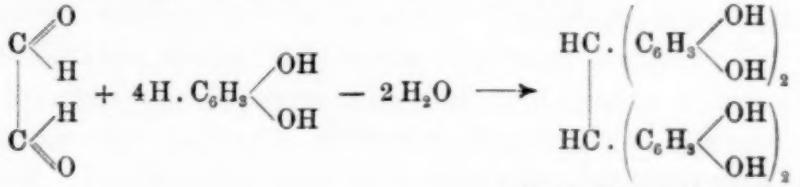
Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden einige Zehntelgramm der Substanz in 5 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 1 g NaOH, in 5 ccm Wasser gelöst, einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Alkohol wurde verdampft, abgekühlt und nach Zusatz von 10 ccm konz. Phosphorsäure einige Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zur Vertreibung der Kohlensäure erhitzt. Dann erfolgte das Übertreiben der Essigsäure mit Wasserdämpfen in 50 ccm n/10-KOH. Rücktitrieren mit n/10-HCl.

Ergebnisse:

285,9, 269,0 mg Subst.: 172,1, 160,8 mg $C_2H_4O_2$.

$C_{42}H_{38}O_{16}$ (798) Ber. $C_2H_4O_2$ 60,16
Gef. „ 60,21, 59,78.

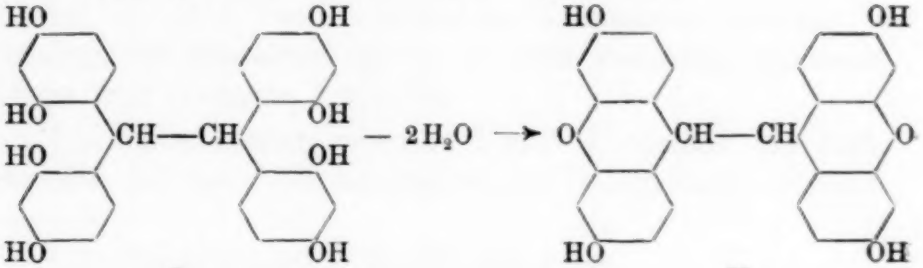
Auf Grund dieser Ergebnisse gelangt man zu folgendem Reaktionsverlaufe zwischen Glyoxal und Resorcin:



Octooxytetraphenyläthan

Die acht OH-Gruppen lassen sich leicht mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetylieren.

Daß die Substanz ein symmetrisches Oxyderivat darstellt, kann man einerseits aus Analogie mit der Reaktion zwischen Formaldehyd und Resorcin nach Möhlau schließen; andererseits kann nur ein Derivat von der Struktur I:



I II

nach entsprechender Anhydrisierung ein echtes und grün fluorescierendes Xanthenderivat von der Formel II liefern. Freilich zeigt die Substanz in Formel I keine Fluorescenz im sichtbaren Teile des Spektrums, wenn man sie in Wasser oder in Lauge auflöst. Erhitzt man sie dagegen mit Zinkchlorid auf 150° C, oder längere Zeit auch ohne Zinksalz auf 180° C, so zeigt sie in alkalischer Lösung die für Xanthenderivate charakteristische grüne Fluorescenz. Sie ist sogar schon merklich, wenn die Substanz längere Zeit bei 100° gehalten wird.

Von sonstigen Reaktionen sind zu nennen: Eisenchloridlösung wird durch die gelöste Substanz zuerst grün, später braun. Alkalische Lösungen werden an der Luft infolge Oxydation rasch dunkelrot. Fehlingsche Lösung färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur violett, beim Erhitzen wird sie reduziert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert, wahrscheinlich infolge Anhydrisierung schwach grünlich, dagegen wird das acetylierte Produkt mit Orangefarbe gelöst und zeigt keine Fluorescenz.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität in Prag

Über eine neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen 3. Juni 1930)

Das angulare Naphthanthrachinon und seine Derivate sind durch Synthese aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin leicht zugänglich. Als Lösungsmittel bei der Kondensation hat sich besonders Benzol[1]) bewährt. Auch bietet die Kondensation der Naphtoylbenzoesäuren zum Chinon meist keine Schwierigkeit. Hier soll eine neue Synthese der 1,2-Naphthanthrachinonreihe angegeben werden, bei der man von Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Benzol und seinen Derivaten ausgeht.

Das Naphthalindicarbonsäureanhydrid wurde unter Verbesserung der Ausbeute nach den Angaben von Cleve[2]) gewonnen. 1-Chlornaphthalin-2-sulfosaures Natrium wird mit wasserfreiem Kaliumferrocyanid trocken destilliert und das erhaltene Dinitril zur Dicarbonsäure verseift.

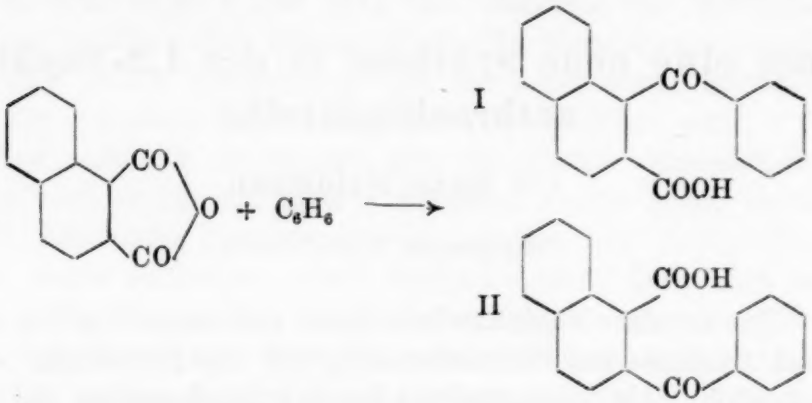
Zunächst wurde Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid auf seine Kondensationsfähigkeit mit Benzol mittels Aluminiumchlorid geprüft und tatsächlich eine Benzoylnaphthoesäure erhalten. Daraus folgt, daß das Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid auch in dieser Hinsicht dem Phthalsäureanhydrid gleicht. Es sind zwei verschiedene Ketonsäuren denkbar, je nachdem der Benzolrest an die α- oder β-ständige Carbonylgruppe tritt (Formeln I und II).

Die Entscheidung zwischen I und II brachte die Kalischmelze, bei der β-Naphthoesäure und Benzoesäure entstand.

---

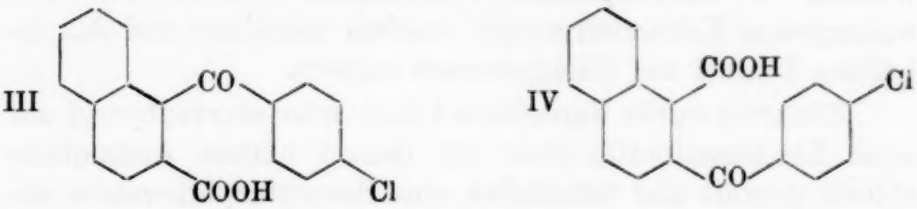
[1]) Heller u. Schülke, Ber. **41**, 3627 (1908).
[2]) P. T. Cleve, Ber. **25**, 2475 (1892).

Die β-Benzoyl-α-naphthoesäure (II) ist bekannt. J. v. Braun[1]) erhielt sie durch Oxydation des 3-Phenyl-6,7-benzohydrindons; Schmp. 139—140°. Der Schmelzpunkt der fraglichen Benzoylnaphthoesäure liegt aber bei 219—220°. Aus diesen Gründen muß ihr also die Konstitution I zukommen.



1-Benzoyl-2-naphthoesäure muß beim Ringschluß 1,2-Naphthanthrachinon geben, nur ist diese Kondensation nicht leicht zu bewirken. Schließlich führte Phosphorpentachlorid zum Ziel.

Auf gleiche Weise gelingt die Kondensation des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids mit Chlorbenzol. Auch hier sind wieder zwei Strukturisomere möglich (Formel III und IV).



In Übereinstimmung mit der Kondensation zur α-Benzoyl-β-naphthoesäure wird für die Chlorbenzoylnaphthoesäure die Formel III wahrscheinlich und durch die Kalischmelze bestätigt, bei der β-Naphthoesäure entsteht. Die Stellung des Chloratoms wurde in Analogie mit den bei den Anthrachinonsynthesen geltenden Verhältnissen in p-Stellung zur Carbonylbindung angenommen.

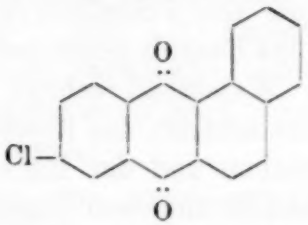
---

[1]) Ann. Chem. **468**, 282 (1929).

Bekanntlich erfolgt die Substitution beim Naphthalin in einer α-Stellung besonders leicht. So tritt der Phthaloylrest bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin in eine α-Stellung des Naphthalins; auch in den angegebenen Fällen erfolgt die Anlagerung des Benzolrestes an eine α-ständige Carbonylgruppe.

Während I sich nur unter großen Verlusten zum Naphthanthrachinon kondensieren läßt, gelingt es viel leichter bei der gechlorten Ketonsäure III durch direktes Erhitzen mit Phosphorpentoxyd. Es entsteht das bis jetzt noch nicht beschriebene 6-Chlornaphthanthrachinon (Formel V).

V



Die Untersuchung wird fortgesetzt, weshalb ich mir den Ausbau der 1,2-Naphthanthrachinonreihe auf Grund dieser Synthese vorbehalte.

Beschreibung der Versuche

(Mit Ulrich Weiß)

Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid

Naphthalin-1,2-dinitril: 28 g 1-Chlornaphthalin-2-sulfosaures Natrium werden mit 36 g trockenem Kaliumferrocyanid in kleinen Anteilen aus einer Kupferblase im Kohlendioxydstrom destilliert. Ausbeute etwa 50 % d. Th.

Verseifung des Nitrils: Cleve verseift das Dicyannaphthalin mit Kalilauge und Amylalkohol. Aber selbst nach vielstündigem Kochen ist die Verseifung nicht vollständig. Sehr glatt verläuft sie jedoch im Druckrohr bei 150°.

9 g Nitril werden mit einer Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd in 180 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol im Autoklaven 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure scheidet sich beim Erkalten in schönen Blättchen aus. Ohne

von dem Niederschlag abzufiltrieren, säuert man mit konz. Salzsäure vorsichtig an und digeriert die ausgefällte Säure einige Zeit auf dem Wasserbad mit Salzsäure. Aus 9 g Nitril erhält man 9 g reine Säure (83%).

Anhydrid: Durch Sublimation im Vakuum bei 165° lange, farblose Nadeln vom Schmp. 167°.

α-Benzoyl-β-naphthoesäure (I)

4 g Naphthalindicarbonsäureanhydrid wurden in 10 g reinem Benzol gelöst und 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Im Verlaufe von 7 Stunden wurde die Temperatur bis zum Siedepunkt des Benzols gesteigert und noch einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, das überschüssige Benzol durch Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Sodalösung in der Wärme behandelt und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel die Ketonsäure in Form weißer Flocken; sie gibt beim Trocknen bei 100° Wasser ab, ist dann eine zähe, gelbbraune Masse, die in der Kälte hart und spröde wird. Ausbeute 4 g. Das Rohprodukt löst sich sehr leicht in Benzol. weniger leicht löst sich die reine Säure, die aus Benzol in schönen Krystallen erhalten wird. Schmp. 219—220°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

0,2037 g Subst.: 0,5872 g CO_2, 0,0882 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_3$	Ber. C 78,3	H 4,3
	Gef. „ 78,5	„ 4,8

Kalischmelze der α-Benzoyl-β-naphthoesäure

1 g Säure wurde in 25 g geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingerührt, die Temperatur des Bades bis auf 300° gesteigert, und bei dieser Temperatur noch 20 Minuten gerührt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Säure wurde nochmals mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, etwas Entfärbungspulver zugesetzt, noch warm filtriert und mit Salzsäure ausgefällt. Die nun rein weiße Fällung war β-Naphthoesäure. Aus verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmp. 180—181°, die mit β-Naphthoe-

säure keine Depression ergaben. Aus dem Filtrat von der ausgefällten Naphthoesäure wurde Benzoesäure isoliert.

1,2-Naphthanthrachinon

Als Kondensationsversuche mit Schwefelsäure nicht zum Ziele führten, indem wohl Ringschluß, aber auch Sulfonierung eintrat, wurde die α-Benzoyl-β-naphthoesäure mit Phosphorpentachlorid zunächst einige Zeit auf etwa 120° erwärmt und dann in kleinen Anteilen über der Sparflamme eines Brenners vorsichtig erhitzt. Das Naphthanthrachinon sublimiert und wird auch noch aus dem Rückstand gewonnen. Aus Benzol Krystalle vom Schmp. 168°. Mit 1,2-Naphthanthrachinon aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin keine Schmelzpunktsdepression. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün, in der Hitze olivbraun.

0,0326 g Subst.: 0,1003 g CO_2, 0,0123 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_2$	Ber. C 83,7	H 3,9
	Gef. „ 83,3	„ 4,2

α-(p-Chlorbenzoyl)-β-naphthoesäure (III)

3 g Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 5 g Chlorbenzol und 5 g Aluminiumchlorid werden auf dem Wasserbad allmählich erwärmt. Nach 8—10stündiger Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Nach dem Ausziehen mit Sodalösung in der Wärme wird filtriert und die Chlorbenzoylnaphthoesäure als gelblichweißer Niederschlag gefällt, der auch beim Trocknen bei 100° sein Aussehen nicht verändert. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 249°, die sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe lösen.

Kalischmelze der α-(p-Chlorbenzoyl)-β-naphthoesäure: In der gleichen Weise wie bei der α-Benzoyl-β-naphthoesäure angegeben, nur wurde die Schmelze bei 320° (Badtemperatur) und etwas längerer Reaktionsdauer vorgenommen.

0,2225 g Subst.: 0,5670 g CO_2, 0,0756 g H_2O. — 0,2416 g Subst.: 0,1128 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$	Ber. C 69,6	H 3,6	Cl 11,4
	Gef. „ 69,4	„ 3,8	„ 11,6

6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (V)

Kleine Mengen der Chlorbenzoylnaphthoesäure werden mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd gut vermischt und in einem Reagenzglas über kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Das Chlornaphthanthrachinon sublimiert leicht und setzt sich an den Gefäßwänden an. Das gelbe Sublimat wird mit Wasser digeriert, getrocknet und einmal aus Benzol umkrystallisiert. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 222°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivbraun. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

0,0203 g Subst.: 0,0548 g CO_2, 0,0055 g H_2O. — 0,2239 g Subst.: 0,1113 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$	Ber. C 73,86	H 3,08	Cl 12,12
	Gef. „ 73,6	„ 3,02	„ 12,28

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag

Über einige Derivate des Naphthanthrachinons

Von **Hans Waldmann**

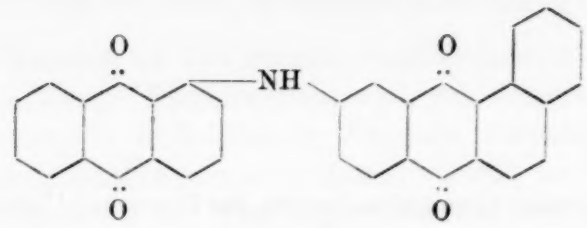
(Eingegangen am 3. Juni 1930)

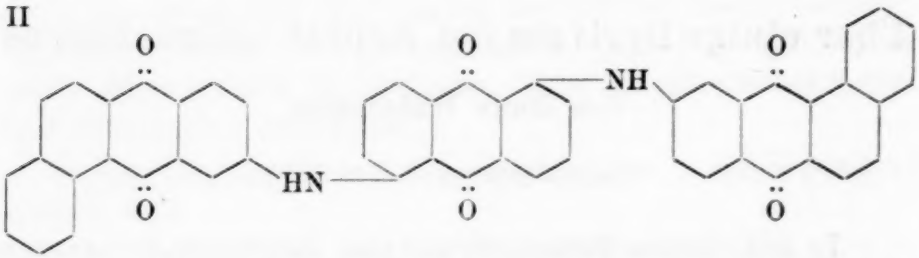
In zahlreichen Patenten[1]) ist eine Reihe von Substanzen beschrieben, die durch Kondensation eines Halogen- und eines Amino-anthrachinons entstehen. Auf diese Weise werden zwei oder drei Anthrachinonreste durch eine oder zwei NH-Gruppen verkettet. Allgemein wird so verfahren, daß die Komponenten in Naphthalin oder Nitrobenzol, unter Zusatz säurebindender Mittel und von etwas Kupfer als Katalysator, längere Zeit erhitzt werden. Diese Anthrimide sind teils selbst Küpenfarbstoffe oder Ausgangsmaterialien solcher.

Es wurden Versuche unternommen zur Darstellung der den Anthrimiden entsprechenden Kondensationsprodukte der Naphthanthrachinonreihe, aus einem Halogen-naphthanthrachinon und einem Amino-anthrachinon. So wurde aus 6,(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon 6,(7)-Naphthanthrachinonyl-1′-anthrachinonylimid (I) erhalten. Ferner durch Kondensation aus 2 Mol 6,(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon und einem Mol 1,5-Diaminoanthrachinon ein Dinaphthanthrachinonyl-1,5-diaminoanthrachinon (II). Ein mit diesem isomeres Imid entsteht aus 2 Mol 3-Chlor-1,2-naphthanthrachinon und 1 Mol 1,5-Diaminoanthrachinon. Die beiden ersteren färben Baumwolle in rosa bis roten Tönen, das letztere färbt ein Korinth. Schließlich wurde noch aus 1 Mol 6,(7)-x-Dichlornaphthanthrachinon und 2 Mol α-Aminoanthrachinon ein Kondensationsprodukt gewonnen, das Baumwolle in rotbraunen Tönen färbt.

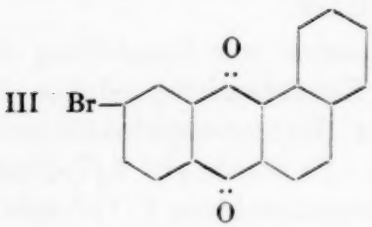
---

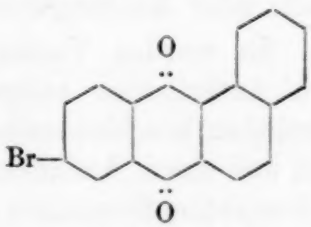
[1]) D.R.P. 176956, Friedl. VIII, 368 (1905).

I 

II 

Das Bromnaphthanthrachinon wurde aus 4-Bromphthalsäureanhydrid und Naphthalin erhalten, analog der Darstellungsweise des Naphthanthrachinons.[1]) Die Konstitution des Bromnaphthanthrachinons ist nicht eindeutig, da die Kondensation im Sinne beider Formeln (III und IV) erfolgen kann. Das Gleiche gilt für die Konstitution der aus dem Bromnaphthanthrachinon gewonnenen Imide der Formeln I und II.

III 

IV 

Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart eines Kupfersalzes als Katalysator erhält man das entsprechende Aminonaphthanthrachinon, das bereits auf andere Weise erhalten wurde.[2]) Ein weiteres isomeres Aminonaphthanthrachinon wurde auf gleiche Weise aus 3-Chlor-1,2-naphthanthrachinon gewonnen. Dieses haben zuerst Heller und Schülke[3]) durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und α-Chlornaphthalin dargestellt. Bei Wiederholung des Versuches wurde der Schmelzpunkt des 3-Chlornaphthanthrachinons kon-

[1]) Heller u. Schülke, Ber. **41**, 3627 (1908).
[2]) D.R.P. 234917, Friedl. X, 584 (1910).
[3]) Ber. **45**, 669 (1912).

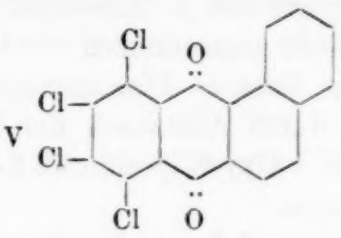
stant bei 207,5° gefunden. Seine Konstitution wurde noch erhärtet durch oxydativen Abbau[1]) zu einer chlorhaltigen Anthrachinondicarbonsäure, was beweist, daß das Chloratom sich nicht im aufgepfropften Benzolkern befindet, wie dies für das aus Phthalsäureanhydrid und β-Chlornaphthalin gebildete Chlor-1,2-naphthanthrachinon angenommen werden muß.[2]) Schließlich wird noch ein lineares Diaminonaphthanthrachinon beschrieben, erhalten durch Austausch der Hydroxylgruppe und des Chloratoms im 1-Oxy-6(7)-chlor-2,3-naphthanthrachinon durch die NH_2-Gruppe.

Zu einem Dichlor-1,2-naphthanthrachinon gelangt man durch Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit α-Chlornaphthalin mittels Aluminiumchlorid. Diesem ist in Analogie zur Bildung des 3-Chlor-1,2-naphthanthrachinons die Konstitution eines 3,6(7)-Dichlor-1,2-naphthanthrachinons zuzuteilen. Ein zweites mit diesem isomeres Dichlor-1,2-naphthanthrachinon entsteht durch Sulfurierung und folgendem Ringschluß der im D.R.P. 234917[3]) erwähnten Naphthoylchlorbenzoesäure, wenn man in der so gebildeten Chlornaphthanthrachinonsulfosäure die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt, nach der in der Anthrachinonreihe bewährten Methode von Ullmann.[4])

Graebe und Peter[5]) versuchten die Ketonsäure, die durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid entsteht, in Tetrachlornaphthanthrachinon umzuwandeln. Es gelang ihnen aber nicht, diese Absicht zu verwirklichen. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entstand eine Sulfosäure der Tetrachlornaphthoylbenzoesäure. Auch das Chlorid der Ketonsäure ließ sich weder durch Erhitzen noch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in das Chinon überführen. Wie gefunden wurde, ist es doch möglich, das gewünschte Chinon (V) zu erhalten, einmal durch Erhitzen der reinen α-Naphthoyltetrachlorbenzoesäure mit Phosphorpentoxyd, zweckmäßig bei Gegenwart von Kieselgur. Oder durch direktes Erhitzen der Ketonsäure, in welchem Falle aber

[1]) Scholl u. Schwinger, Ber. 44, 2992 (1911).
[2]) Scholl, Monatsh. 41, 592 (1920).
[3]) Vgl. Anm. 2, S. 202.
[4]) Ann. Chem. 381, 2 (1911).
[5]) Ann. Chem. 340, 249 (1905).

die Ausbeute nur gering ist. Bisher war es nicht möglich, aus dem Tetrachlornaphthanthrachinon durch Kalischmelze 1,2-Naphthalindicarbonsäure darzustellen, so wie aus Tetrachloranthrachinon Phthalsäure entsteht.



Beschreibung der Versuche

(Mit Gerhard Steskal)

6(7)-Naphthanthrachinonyl-1'-anthrachinonylimid

3,5 g 6(7)-Bromnaphthanthrachinon, 2,7 g α-Aminoanthrachinon und 100 g Naphthalin wurden unter Zusatz von 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Kupferchlorid 30 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das Naphthalin durch Erwärmen mit Toluol entfernt. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und neutral gewaschen. Das Imid ist schwer bis unlöslich in niedrig siedenden Mitteln, leichter in Chlor- und Nitrobenzol, aus denen es in rotbraunen Krystallen erhalten wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. Mit alkalischer Hyposulfitlösung erhält man eine rote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die widerstandsfähig sind gegen Säuren, Chlor und Licht.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

0,1750 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{32}H_{17}O_4N$ Ber. N 2,92 Gef. N 3,2.

Dinaphthanthrachinonyl-1,5-diaminoanthrachinon

2,4 g 1,5-Diaminoanthrachinon, 6,7 g Bromnaphthanthrachinon und 150 g Naphthalin wurden unter Zusatz von 3,6 g Natriumacetat und 0,8 g Kupferchlorid 40 Stunden lang gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der oben angeführten

Weise. Das Imid krystallisiert aus noch heißem Nitrobenzol in glänzenden Krystallen und färbt Baumwolle in roten Tönen an. Zur Analyse wurde dreimal aus Nitrobenzol krystallisiert.

0,1820 g Subst.: 6,7 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{50}H_{26}O_6N_2$ Ber. N 3,73 Gef. N 4,0.

Ganz analog erfolgte die Darstellung der beiden anderen eingangs erwähnten Imide.

4′(5′)-Bromphenylnaphthylketon-2′-carbonsäure

25 g 4-Bromphthalsäureanhydrid und 20 g Naphthalin wurden in 36 g Benzol gelöst und 30 g Aluminiumchlorid zugesetzt, wobei die Reaktion unter Rotfärbung und lebhafter Salzsäureentwicklung begann. Unter Rühren wurde im Verlaufe von 9 Stunden im Ölbad langsam auf 80° erwärmt. Die Masse wird nach einiger Zeit zäh und dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, dann mehrmals mit Sodalösung im Wasserdampfstrom ausgekocht. Die Säure geht bis auf einen geringen Rückstand in Lösung, aus der sie durch Salzsäure in Form gelblicher Flocken ausgefällt wird. Die rohe Säure wurde bei 100° getrocknet, wobei sie sehr viel Wasser abgibt. Ausbeute der rohen, braun gefärbten Säure 98%. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol und Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. 208°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, wird rasch rot und schließlich rotviolett.

0,1908 g Subst.: 0,1003 g AgBr.

$C_{18}H_{11}O_3Br$ Ber. Br 22,5 Gef. Br 22,4.

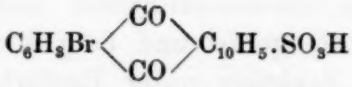
6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon

20 g α-Naphthoylbrombenzoesäure (roh) wurden mit 200 g konz. Schwefelsäure unter Rühren auf dem Wasserbad $1^1/_2$ Stdn. lang auf 58—60° erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit viel Wasser behandelt, wobei das Chinon als gelber, gut filtrierbarer Niederschlag ausfiel. Es wurde mit Soda ausgekocht und nach dem Trocknen wiederholt aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert. Aus diesem optisch einachsige, goldgelbe feine Nadeln vom Schmp. 228°, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

0,1031 g Subst.: 0,0568 g AgBr.

$C_{18}H_9O_2Br$ Ber. Br 23,6 Gef. Br 23,7.

Außer mit konz. Schwefelsäure wurde das Chinon noch durch Erhitzen des Chlorides der Ketonsäure während einiger Stunden auf 200° erhalten, ferner durch direktes 7stündiges Erhitzen der Säure auf 280°. Aus dem vom Bromnaphthanthrachinon abfiltrierten schwefelsauren Filtrat fällt auf Zusatz einer genügenden Menge konz. Salzsäure eine in Wasser reichlich, in starker Salzsäure wenig lösliche Bromnaphthanthrachinonsulfosäure.



Die zur Neutralisation nötige Natronmenge zeigt, daß eine einbasische Säure vorliegt. 0,4956 g erforderten 0,0460 g NaOH. Berechnet 0,0475 g. Da Bromnaphthanthrachinon von konz. Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen wird, so folgt, daß beim Erwärmen mit Schwefelsäure ein Teil der Säure zuerst sulfoniert und dann kondensiert wird. Die Sulfogruppe der bromierten 1,2-Naphthanthrachinonsulfosäure läßt sich mittels Natriumchlorat und Salzsäure durch Chlor ersetzen.

6(7)-Amino-1,2-naphthanthrachinon

5 g Bromnaphthanthrachinon (roh) werden in einem Druckrohr mit 150 ccm konz. Ammoniak und 2,5 g Kupferchlorid durch 30 Stunden auf 190° erhitzt. Man verdünnt mit viel Wasser und filtriert vom teilweise krystallisierten Aminoprodukt, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute 77% d. Th. Aus Xylol hellrote Nadeln vom Schmp. 240°. Es wurde nicht bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert.

0,1983 g Subst.: 8,4 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 4,87

3-Amino-1,2-naphthanthrachinon

Aus 3-Chlornaphthanthrachinon und Ammoniak in der gleichen Weise wie eben angegeben. Der Schmelzpunkt des 3-Chlornaphthanthrachinons (aus Phthalsäureanhydrid und α-Chlornaphthalin[1]) wurde konstant bei 207,5° gefunden. Der

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 202.

Ersatz des Chloratoms durch die Aminogruppe verläuft hier weniger glatt. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich im Vakuum bei 200° fraktioniert sublimiert. Glänzende, dunkelrote Spieße vom Schmp. 254°. Die Substanz löst sich gut in Alkohol und Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot, aus der das Amin auf Zusatz von Wasser violett ausfällt.

10,208 mg Subst.: 0,443 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 4,9

1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon

8 g 1-Oxy-6(7)-chlor-2,3-naphthanthrachinon (analog Deichler und Weizmann[1]) aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und α-Naphthol) werden mit 240 ccm konz. Ammoniak durch 5 Stunden in einem Kupferautoklaven auf 200° erhitzt. Aus Nitrobenzol dunkelbraune, metallisch glänzende Bruchkrystalle vom Schmp. 307°. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine intensiv grüne Küpe.

0,2969 g Subst.: 26,2 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 9,7 Gef. N 9,9

4'(5')-Chlorphenyl-4-chlornaphthylketon-2'-carbonsäure

Ein Gemisch von 5 g 4-Chlorphthalsäureanhydrid, 10 g α-Chlornaphthalin (259—263°) und 8 g gepulvertem Aluminiumchlorid wird bei allmählich steigender Temperatur auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure wird das nicht in Reaktion getretene Chlornaphthalin mit Wasserdampf entfernt und gleichzeitig mit Sodalösung ausgezogen. Aus dem Filtrat wird die Ketonsäure mit Salzsäure gefällt und aus Benzol auf Eisessig umkrystallisiert. Tafelförmige Krystalle vom Schmp. 199°. (Es wurde nicht bis zum konstanten Schmelzpunkt krystallisiert.) Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, dann gelb und endlich karminrot.

0,1764 g Subst.: 0,1414 AgCl.

$C_{18}H_{10}O_3Cl_2$ Ber. Cl 19,75 Gef. Cl 19,8

[1]) Ber. **36**, 547 (1903).

3,6(7)-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon

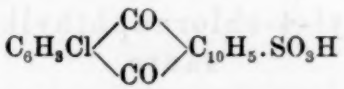
3 g Säure (roh) werden mit 30 g konz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 65—75° gerührt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und vom gelben Naphthanthrachinon abfiltriert. Aus Benzol und Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 155°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner bis brauner Farbe.

0,1874 g Subst: 0,1724 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 22,6 Gef. Cl 22,76

6(7)-x-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon

20 g der im D.R.P. 234917[1]) beschriebenen 4'(5')-Chlorphenylnaphthylketon-2'-carbonsäure in 200 g konz. Schwefelsäure werden $1^1/_2$ Stunden auf 58—60° erhitzt. Hernach wird mit viel Wasser verdünnt und filtriert. Dem Filtrat wird so lange konz. Salzsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Daß es sich hier um eine gechlorte Naphthanthrachinonsulfosäure handelt und nicht um eine Sulfosäure der Naphthoylchlorbenzoesäure, zeigt die Menge des zur Neutralisation nötigen Natriumhydroxyds. 0,4471 g verbrauchten 0,0489 g NaOH. Für die Formel



berechnen sich 0,0481 g NaOH, während zur Neutralisation der Ketonsulfonsäure 0,0916 g NaOH nötig waren. Die Sulfosäure des Chlornaphthanthrachinons ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starker Salzsäure.

6 g Sulfosäure werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 15 g Salzsäure von 60° Bé zum Sieden gebracht. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren eine Lösung von 20 g Natriumchlorat in 200 ccm Wasser zugetropft. Das Dichlornaphthanthrachinon fällt als gelber Niederschlag aus. Leicht löslich in heißem Benzol, weniger gut in Eisessig. Schmp. 204°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und wird beim Erwärmen blaugrün.

0,1947 g Subst.: 0,1800 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 22,6 Gef. Cl 22,8

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 202.

5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (V)

10 g reine α-Naphthoyltetrachlorbenzoesäure[1]) werden mit 10 g Phosphorpentoxyd und 10 g Kieselgur gut gemischt und 4 Stunden im Ölbad auf 250° unter zeitweisem Umrühren erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser zersetzt, dann mit Sodalösung ausgekocht und getrocknet. Aus diesem braun gefärbten Rückstand wird das gechlorte Chinon mit heißem Benzol ausgezogen, aus dem es nach dem Erkalten krystallisiert. Zur Reinigung wird im Vakuum bei 250° sublimiert. Aus Benzol und Eisessig feine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 253°. Löslich in heißer konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

0,1211 g Subst.: 0,1744 g AgCl.

$C_{18}H_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 35,86 Gef. Cl 35,62

Das Chinon kann auch durch direktes Erhitzen der Ketonsäure in einer Retorte im Kohlendioxydstrom gewonnen werden. In der Hauptmenge bildet sich jedoch eine Substanz, die kein Naphthananthrachinonderivat ist und auch keine Carboxylgruppe enthält. Aus Eisessig gelblich weiße Nadeln vom konstanten Schmp. 150°.

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 203.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der
II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin)

Über die Ester der halogenierten Alkohole

(III. Mitteilung)

„Über die Umsetzung des Trichlormethylchlorcarbonats mit Alkoholen von verschiedenen Typen"

Von **Wssewolod Nekrassow** und **N. Melnikow**

(Eingegangen am 6. Juni 1930)

In der vorhergehenden Abhandlung[1]) wurde nachgewiesen, daß das Trichlormethylchlorcarbonat, das sogenannte „Diphosgen" $Cl.CO.O.CCl_3$ beim Umsetzung mit Alkoholen zuerst nur ein Chloratom unter Bildung von Alkyl-Trichlormethylcarbonaten gegen die Atomgruppe R·O austauscht:

$$\text{I}\quad CO\begin{matrix}Cl\\O.CCl_3\end{matrix} + R.OH = HCl + CO\begin{matrix}O.R\\O.CCl_3\end{matrix}$$

Die letzteren Verbindungen vermögen in einigen Fällen die Trichlormethoxylgruppe als Trichlormethylalkohol, der dann in Phosgen und HCl zerfällt, abzuspalten.

Bisher haben wir mit „Diphosgen" nur Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohole in Reaktion gebracht. Es war jedoch von Interesse, das Verhalten verschiedenartiger Alkohole zu „Diphosgen" zu untersuchen, da die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenacylen oft nach ganz verschiedenen Richtungen abhängend vom Charakter des Alkohols, verläuft. Nicht immer werden dabei Ester gebildet; in manchen Fällen gehen die Alkohole, besonders die sekundären, in Äther über, und die tertiären liefern oft die entsprechenden Halogenalkyle. Die Ergebnisse der im folgenden beschriebenen Versuche zeigten, daß auch in unserem Falle der Charakter des Alkohols Einfluß auf die Produkte der Reaktion mit „Diphosgen" hat.

---

[1]) W. Nekrassow u. N. Melnikow, dies. Journ. [2] 126, 81 (1930).

In allen Fällen wurden „Diphosgen“ und der entsprechende Alkohol in äquimolekularen Verhältnissen zur Reaktion gebracht und diese wie früher durchgeführt. Die primären Alkohole, z. B. Propylalkohol und Isobutylalkohol reagieren nach dem Schema I, d. h. sie bilden die entsprechenden Alkyl-Trichlormethylcarbonate in ziemlich guter Ausbeute. In gleicher Weise wurde auch das Äthylenchlorhydrin $ClCH_2.CH_2.OH$ in β-Chloräthyltrichlormethylcarbonat übergeführt. Dieser Ester ist bereits früher von dem einen von uns[1]) erhalten worden; er wurde aber damals nicht isoliert, sondern sofort mit einem Überschuß von Chlorhydrin zur Reaktion gebracht. Allylalkohol reagiert gleichfalls nach dem Schema I. Das gebildete ungesättigte Carbonat addiert leicht Brom und geht dabei in β,γ-Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat über.

Dem Anscheine nach bildet auch der Benzylalkohol zunächst das der Gleichung I entsprechende Carbonat. Dieses ist jedoch so wenig beständig, daß es bereits beim Erwärmen auf dem Wasserbade Phosgen abspaltet (s. Mitteilung II) und Benzylchlorcarbonat liefert:

$$\text{II}\quad CO\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OCCl_3\end{matrix} \longrightarrow COCl_2 + Cl.CO.O.R,$$

welch letzteres beim Destillieren im vollen Einklang mit Beobachtungen von Thiele und Dent[2]) CO_2 abspaltet. Somit wird schließlich Benzylchlorid gebildet.

Eine solche CO_2-Abspaltung aus Chlorkohlensäureestern unter Übergang in Halogenderivate nach der Gleichung

$$\text{III}\quad R.O.CO.Cl \longrightarrow CO_2 + R.Cl$$

wird mehrfach in der Literatur angegeben. Bei den Chlorcarbonaten der primären Alkohole der Fettreihe verläuft dieser Zerfall glatt nur in Gegenwart von Katalysatoren ($AlCl_3$, $FeCl_3$) oder organischen Basen: Pyridin und Chinolin.[3]) Benzylalkohol ähnelt bezüglich der Leichtigkeit der Bildung des Halogenderivates aus seinem Chlorcarbonat den tertiären aliphatischen Alkoholen (s. unten).

---

[1]) W. Nekrassow u. J. Komissarow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **61**, 1933 (1929); dies. Journ. [2] **123**, 160 (1929).

[2]) Thiele u. Dent, Lieb. Ann. **302**, 257 (1898).

[3]) Hopkins, Journ. chem. Soc. London **117**, 278 (1920).

Aus der Reihe der sekundären Alkohole wurde nur Isopropylalkohol für die Reaktion mit „Diphosgen" benutzt. Er reagiert auch nach dem Schema I; das entstandene krystallinische Isopropyltrichlormethylcarbonat ist jedoch erheblich weniger beständig als die analogen Derivate der primären Alkohole und zerfällt teilweise schon beim Erhitzen bis gegen 100° nach der Gleichung II, indem es Phosgen und Isopropylchlorcarbonat bildet.

Von tertiären Alkoholen wurden Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C.OH$, Dimethyläthylcarbinol $(CH_3)_2(C_2H_5)C.OH$ und Methyldiäthylcarbinol $CH_3(C_2H_5)_2C.OH$ zur Reaktion gebracht. In allen Fällen wurde das Hydroxyl des tertiären Alkohols durch Chlor ersetzt. Anscheinlich verläuft auch hier die Reaktion zunächst nach dem Schema I; die gebildeten Carbonate sind in diesem Falle noch weniger beständig als die oben erwähnten; sie zerfallen sofort (Gleichung II) und die dabei erhaltenen Chlorkohlensäureester der tertiären Alkohole ergeben unter CO_2-Abspaltung Halogenderivate (Gleichung III). In der Tat verlief die Reaktion in allen Fällen unter Entwicklung von Gasen, die alle den obenerwähnten Stufen des Prozesses entsprechende Produkte, d. h. HCl, $COCl_2$ und CO_2 enthielten.

Die Halogenalkyle könnten teilweise auch durch Umsetzung der Zerfallsprodukte, nämlich HCl und $COCl_2$, mit den unverbrauchten tertiären Alkoholen gebildet werden. Dadurch wäre die Beobachtung zu erklären, daß bei äquimolekularen Mengen von tertiärem Alkohol und „Diphosgen" der gesamte Alkohol in die Reaktion tritt, ein Teil des „Diphosgens" jedoch unverändert bleibt, wodurch in manchen Fällen die Reinigung des entstandenen Halogenderivates bedeutend erschwert wurde.

Endlich wurde auch der fett-aromatische Alkohol Dimethylbenzylcarbinol $(C_6H_5.CH_2).(CH_3)_2.C.OH$ für die Reaktion benutzt. Der Verlauf war der übliche; es entstand jedoch ein Gemisch des entsprechenden Chlorids mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich durch HCl-Abspaltung aus dem Chlorid entstanden war. Dieses Gemisch destillierte zwischen 88 und 98° bei 15 mm über, es hatte $d_4^{20} = 1{,}001$ und $n^{20} = 1{,}511$, enthielt aber nur 12,59 % Cl statt 21 %, die sich für Chlorid $C_{10}H_{13}Cl$ berechnen und addierte leicht

Brom. Es ist uns nicht gelungen, es durch Destillation zu trennen.

Somit wird unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen bei der Umsetzung der Alkohole von verschiedenem Typus mit Trichlormethylchlorcarbonat (Diphosgen) die Art der Endprodukte durch die relative Beständigkeit der nach den Reaktionen I und II gebildeten Alkyl-Trichlormethylcarbonate und Alkylchlorcarbonate bestimmt. Mit den meisten primären Alkoholen bekommt man nur die Reaktion I, mit einigen primären Alkoholen, die schwerere Radikale besitzen, und mit dem sekundären Isopropylalkohol verlaufen die Reaktionen I und II, und mit tertiären Alkoholen schließlich gehen stufenweise die Reaktionen I, II und III vor sich.

Beschreibung der Versuche

I. n-Propylalkohol, $CH_3CH_2CH_2OH$

Zur Reaktion wurden 50 g „Diphosgen" und 15 g Propylalkohol (Sdp. 97°) gebracht. Nach Ablauf der unter Chlorwasserstoffentwicklung erfolgenden spontanen Erwärmung erhitzte man die Mischung 30 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dreimaliger Fraktionierung wurden 39 g reines Propyl-Trichlormethylcarbonat $CH_3.CH_2.CH_2.O.CO.O.CCl_3$ gewonnen.

Sdp. 93° bei 12 mm; $d_4^{20} = 1{,}359$; $n^{20} = 1{,}4451$.

Ber. MR. = 43,19 Gef. MR. = 43,28

0,3215 g Subst.: 0,3165 g CO_2, 0,0963 g H_2O. — 0,2123 g Subst.: 28,65 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_5H_7O_3Cl_3$	Ber. C 27,15	H 3,17	Cl 48,14
	Gef. „ 26,85	„ 3,34	„ 47,85

II. Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$

Unter denselben Bedingungen wurden 50 g „Diphosgen" mit 19 g Isobutylalkohol (Sdp. 107—108°) umgesetzt. Nach dreimaliger Destillation wurden 30 g reines Isobutyl-Trichlormethylcarbonat $(CH_3)_2CH.CH_2.O.CO.O.CCl_3$ erhalten.

Sdp. 103° bei 14 mm; $d_4^{20} = 1{,}302$; $n^{20} = 1{,}4446$.

Ber. MR. = 47,80 Gef. MR. = 48,00

0,3628 g Subst.: 0,4111 g CO_2, 0,1170 g H_2O. — 0,1132 g Subst.: 14,45 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_6H_9O_3Cl_3$	Ber. C 30,64	H 3,83	Cl 45,27
	Gef. „ 30,90	„ 3,61	„ 45,26

III. Äthylenchlorhydrin, $Cl.CH_2.CH_2.OH$

50 g „Diphosgen“ und 20 g Chlorhydrin wurden gemischt, 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach dreimaliger Destillation 37 g reines β-Chloräthyl-Trichlormethylcarbonat $Cl.CH_2CH_2O.CO.O.CCl_3$ erhalten.

Sdp. 110° bei 12 mm und 115° bei 16 mm; $d_4^{20} = 1{,}5664$; $n^{20} = 1{,}4748$.

Ber. MR. = 43,44 Gef. MR. = 43,48.

0,4451 g Subst.: 0,3230 g CO_2, 0,0672 g H_2O. — 0,1653 g Subst.: 27,25 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_4H_4O_3Cl_4$	Ber. C 19,83	H 1,65	Cl 58,64
	Gef. „ 19,79	„ 1,69	„ 58,46

IV. Allylalkohol, $CH_2 = CH.CH_2.OH$

Zur Reaktion wurden 50 g „Diphosgen“ mit 14,5 g Allylalkohol (Sdp. 82—83°) gebracht. Die Bedingungen blieben dieselben. Nach viermaliger Fraktionierung erhielt man 35 g Allyl-Trichlormethylcarbonat, $CH_2 = CH.CH_2.O.CO.O.CCl_3$.

Sdp. 89—90° bei 11 mm; $d_4^{20} = 1{,}4015$; $n^{20} = 1{,}4590$.

Ber. MR. = 42,72 Gef. MR. = 42,73.

0,5148 g Subst.: 0,5170 g CO_2, 0,1012 g H_2O. — 0,1137 g Subst.: 15,5 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_5H_5O_3Cl_3$	Ber. C 27,40	H 2,28	Cl 48,47
	Gef. „ 27,39	„ 2,20	„ 48,31

Dieses Carbonat addiert leicht Brom. Zur Reindarstellung des gebildeten Produktes wurden zu 5,5 g frisch destillierten Esters unter Abkühlen trockenes Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzugetropft. Die Reaktion verlief ziemlich energisch; es wurden 4 g Brom, d. h. die theoretische Menge verwendet. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal im Vakuum destilliert; man erhielt dabei etwa 7 g schweres Öl, das nach den Ergebnissen der Analyse aus β,γ-Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCOOCCl_3$ bestand.

Sdp. 163° bei 11 mm; $d_4^{20} = 1{,}9532$; $n^{20} = 1{,}5321$.

Ber. MR. = 58,72 Gef. MR. = 60,13.

0,5428 g Subst.: 0,3171 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

$C_5H_5O_3Cl_3Br_2$	Ber. C 15,83	H 1,32
	Gef. „ 15,93	„ 1,29

V. Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$

Zum Versuch wurden 22 g „Diphosgen“ und 12 g Benzylalkohol verwendet. Bei der Reaktion wurde spontane Erwärmung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Phosgen beobachtet. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden erhitzt. Bei der Fraktionierung erhielt man ein wenig nicht in Reaktion getretenes Diphosgen zurück; die übrige Flüssigkeit wurde bei 18 mm in Grenzen von 78° bis zu 104° überdestilliert und stellte wahrscheinlich ein Gemisch von Benzylchlorid mit Benzyltrichlormethylcarbonat dar. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltete diese Fraktion Phosgen ab, und ging fast völlig bei 175 bis 177° über. Dabei wurden 9 g reines Benzylchlorid erhalten. $d_4^{20} = 1{,}101$; $n^{20} = 1{,}541$ (nach Literaturangaben für Benzylchlorid $d_4^{15} = 1{,}113$ und $n^{15} = 1{,}5441$).

0,2100 g Subst.: 16,66 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

C_7H_7Cl Ber. Cl 28,03 Gef. Cl 28,13.

VI. Isopropylalkohol, $(CH_3)_2CH.OH$

50 g „Diphosgen“ und 15 g Isopropylalkohol wurden zur Umsetzung gebracht, wobei sich Chlorwasserstoff und Phosgen entwickelten. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Destillieren erhielt man zwei Fraktionen:

I. Sdp. 35° bei 20 mm . . . etwa 12 g
und II. Sdp. 96° bei 23 mm . . . etwa 15 g

Die erste Fraktion ging bei der Destillation ohne Vakuum völlig bei 103—104° über, d. h. sie stellte das Isopropylchlorcarbonat, $(CH_3)_2CH.O.CO.Cl$, dar. Für das letztere geben Hamilton und Sly[1]) den Sdp. 105° an.

[1]) Hamilton u. Sly, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 435 (1925).

Die zweite Fraktion wurde beim Erkalten krystallinisch und erwies sich als Isopropyl-trichlormethylcarbonat, $(CH_3)_2CH.OCOOCCl_3$.

Schmp. 29°; $d_4^{30} = 1{,}3318$; $n^{30} = 1{,}4340$.

Ber. MR. 43,19 Gef. MR. 43,20.

0,1574 g Subst.: 0,1570 g CO_2, 0,0442 g H_2O. — 0,3441 g Subst.: 46,72 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_5H_7O_3Cl_3$	Ber. C 27,15	H 3,17	Cl 48,14
	Gef. „ 27,20	„ 3,14	„ 48,15.

VII. Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3C.OH$

Zum Versuch wurden 20 g „Diphosgen" und 7,4 g Trimethylcarbinol verwendet (das letztere wurde nach Grignard erhalten und hatte den Sdp. 82°). Die Reaktion ging unter Erwärmung und Gasentwicklung vor sich: das Gas enthielt Kohlendioxyd, Phosgen und wenig Chlorwasserstoff. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; dabei entwichen etwa 2 g Phosgen (als Diphenylharnstoff bestimmt).

Nach dreimaliger Fraktionierung gelang es, von einer bedeutenden Menge Diphosgen etwa 4 g einer niedrigersiedenden Fraktion abzutrennen. Die Substanz hatte den Sdp. 53—55° und erwies sich als tertiäres Butylchlorid, $(CH_3)_3C.Cl$.

$d_4^{20} = 0{,}8511$; $n^{20} = 1{,}3903$.

Ber. MR. 25,49 Gef. MR. 25,79.

0,2114 g Subst.: 22,97 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

C_4H_9Cl Ber. Cl 38,32 Gef. Cl 38,53.

Boedtker[1]) gibt für die betreffende Substanz den Sdp. 51—52°, $d^{15} = 0{,}8471$ und $n^{17{,}8} = 1{,}3869$.

VIII. Dimethyläthylcarbinol, $(CH_3)_2(C_2H_5)C.OH$

20 g „Diphosgen" und 8,8 g des aus Äthylmagnesiumbromid und Aceton gewonnenen Dimethyläthylcarbinols wurden zur Reaktion gebracht; man beobachtete dabei Selbsterwärmung und Entwicklung von CO_2, $COCl_2$ und HCl. Während zwei-

[1]) Boedtker, Bull. soc. chim. [3] 31, 966 (1904).

stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden etwa 2,5 g Phosgen (als Diphenylharnstoff bestimmt) aufgefangen.

Nach mehrmaligem Fraktionieren gelang es, einen Teil des Diphosgens und etwa 6 g eines nach seinen Eigenschaften dem tertiären Amylchlorid entsprechenden Produktes zu isolieren.

Sdp. 87—88°; $d_4^{20} = 0{,}8914$; $n^{20} = 1{,}408$.

Ber. MR. 30,11 Gef. MR. 29,48.

0,5428 g Subst.: 51,25 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (nach Stepanow).

$C_5H_{11}Cl$ Ber. Cl 33,28 Gef. Cl 33,48.

Für die letzte Verbindung geben andere Autoren[2]) den Sdp. 85—88°, $d_4^{20} = 0{,}8709$ und $n^{18} = 1{,}407$ an. Der Unterschied der von uns beobachteten Dichte von der in der Literatur angegebenen kann dadurch erklärt werden, daß unser Amylchlorid eine durch Destillation nicht abtrennbare, aber durch den Geruch deutlich erkennbare Diphosgenbeimengung enthielt.

Die Reaktionsmischung enthielt außer Amylchlorid und Diphosgen noch ein hochsiedendes, bei der Destillation sich zersetzendes Produkt.

Bei einem anderen Versuch wurde ein großer Überschuß von Carbinol, etwa 9 g auf 5 g Diphosgen, verwendet. Nach der üblichen Behandlung des Gemisches wurden 6 g tertiäres Amylchlorid (Sdp. 87—88°) und unverbrauchtes Carbinol erhalten; andere Reaktionsprodukte außer den gasförmigen wurden nicht bemerkt.

IX. Methyldiäthylcarbinol, $CH_3(C_2H_5)_2C.OH$

Auf 20 g Diphosgen wurden 10 g aus Äthylmagnesiumbromid und Methyläthylketon erhaltenes Methyldiäthylcarbinol, Sdp. 122°, einwirken gelassen.

Zuerst wurde das Gemisch 2 Stunden auf dem Ölbade bis 120° erhitzt und dabei etwa 2,5 g Phosgen aufgefangen.

Nach mehrmaligem Fraktionieren erhielt man einige Gramm von unverbrauchtem Diphosgen und etwa 6 g des nach den

---

[1]) Brochet, Ann. chim. phys. [7] **10**, 386 (1897); Aschan, Ber. **51**, 1305 (1918).

Eigenschaften dem tertiären Hexylchlorid entsprechenden Produktes. Sdp. 35° bei 25 mm und 117—118° bei 750 mm.

$d_4^{20} = 0{,}8900$; $n^{20} = 1{,}4280$.

Ber. MR. 34,73 Gef. MR. 34,84.

Nach Schreiner[1]) hat Methyldiäthylchlormethan den Sdp. 116°, $d_4^{14} = 0{,}8893$ und $n^{16{,}5} = 1{,}4232$.

0,2130 g Subst.: 18,1 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

$C_6H_{13}Cl$ Ber. Cl 29,41 Gef. Cl 30,13.

Der zu hohe Chlorgehalt dürfte auch in diesem Falle auf eine Beimengung von Diphosgen zurückzuführen sein.

---

[1]) Schreiner, dies. Journ. [2] 82, 295 (1910).

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L.[1])

Über Verbindungen der Tetraaryl-butanreihe

Von **K. Brand** und **Walter Bausch**[2])

(10. Mitteilung)

Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraaryl-butanreihe

(Eingegangen am 4. Juni 1930)

Bei der Reduktion von 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-tribromäthan (I) mit Devardascher oder auch mit Arndscher Legierung hatten Brand und F. Kercher[3]) neben p,p'-Diäthoxystilben (III) in sehr geringer Menge eine bei 180° schmelzende Verbindung erhalten, die sie auf Grund der Analyse als ein noch nicht ganz reines 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) ansprachen. Diese Annahme konnte inzwischen insofern bestätigt werden, als es gelang, Diphenetyltribromäthan (I) mit durch Palladium erregtem Wasserstoff in recht guter Ausbeute zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) vom Schmp. 184,5° zu reduzieren, während p,p'-Diäthoxy-stilben (III) nur in geringer Menge nebenher entstand.

Das Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) verliert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Äthanol das Brom und geht in das von Brand und Horn[4]) auch auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutin-2 (IV) über. An der sehr geringen Löslichkeit des Tetraphenetyl-dibrom-butens (II) in Alkohol-Pyridin scheiterten dagegen bisher alle Versuche zur Entfernung des Broms durch katalytisch erregten Wasserstoff. Auch beim Kochen mit Kupfer-

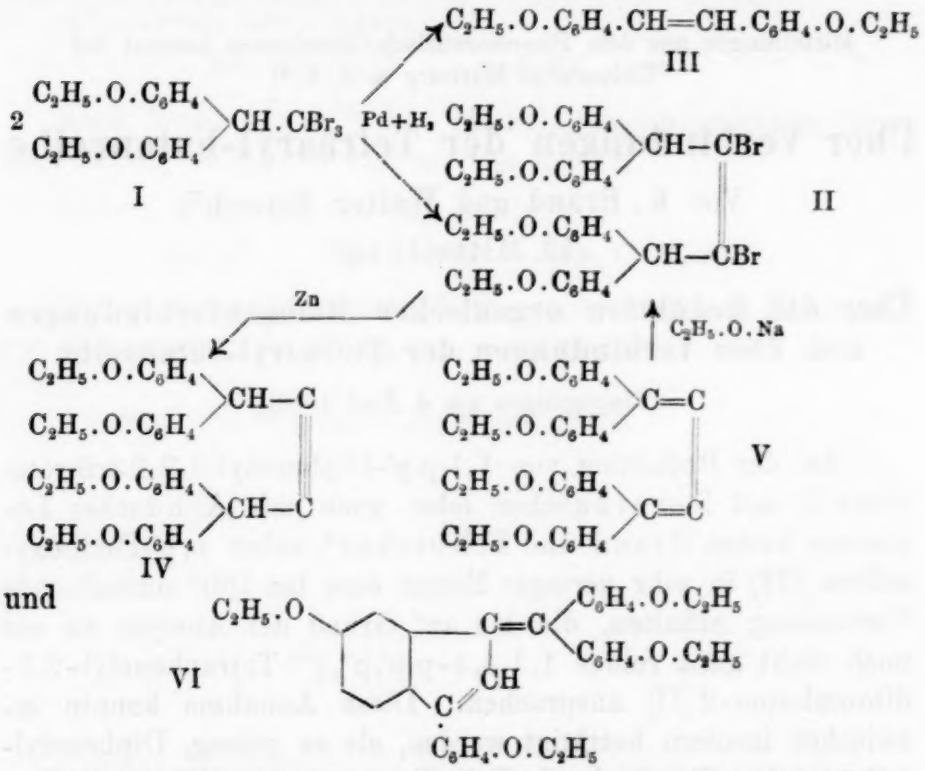
[1]) Die beiden folgenden Arbeiten wurden im Chemischen Laboratorium zu Gießen ausgeführt und in Marburg vollendet.

[2]) Vgl. auch W. Bausch, Inaug.-Diss. Gießen 1929.

[3]) K. Brand u. F. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).

[4]) Vgl. dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 242 (1930).

bronze in Benzollösung oder mit Jodnatrium in Acetonlösung blieb das Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) unverändert.



Natriumalkoholat wandelte das Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) ohne Schwierigkeiten in 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (V)[1]) um, wobei nebenher in geringer Menge 1-p-Phenetyl-3-p,p′-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden[1]) entsteht. Die hierbei abgespaltene Brommenge entsprach der nach der früher aufgestellten Umsetzungsgleichung zu erwartenden.

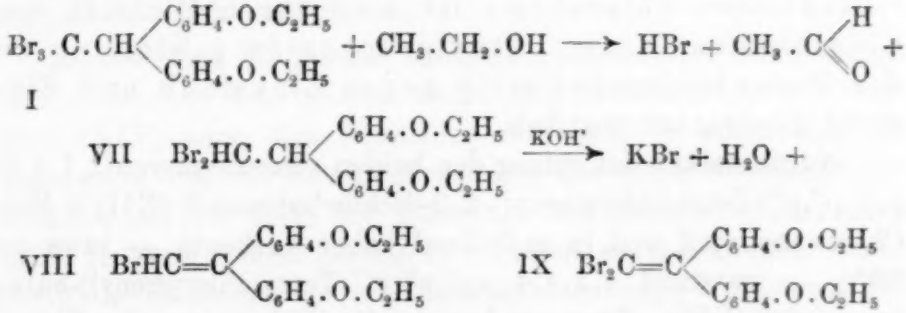
Die Reduktion des p,p′-Diphenetyl-tribromäthans (I) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium nahm wiederholt einen eigenartigen Verlauf, dessen Ursachen uns noch unbekannt sind, und den wir deshalb auch noch nicht willkürlich veranlassen können. Das in Pyridin-Alkohol aufgeschlämmte Diphenetyl-tribromäthan (I) ging beim Schütteln mit Palladium und Wasserstoff in Lösung, ohne daß wir einen nennenswerten[2])

[1]) Dies. Journ. **115**, 369 (1927).

[2]) Die geringe Menge von verbrauchtem Wasserstoff diente wohl zur Bildung des in geringer Menge in der Reaktionsflüssigkeit aufgefundenen Tetraphenetyl-dibrom-butens (II).

Verbrauch an Wasserstoff mit Sicherheit feststellen konnten. Beim Stehen schied die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in reichlicher Menge das von Harris und Frankforter[1]) beschriebene 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII) vom Schmp. 104° ab, welches von siedender alkoholischer Kalilauge in das von Harris und Frankforter dargestellte 1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthen (VIII)[2]) verwandelt wurde. Eine Verwechslung der von uns als Diphenetyl-dibromäthan (VII) angesprochenen Verbindung mit dem 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (IX) vom Schmp. 118,5° ist mithin ausgeschlossen. Obendrein haben wir die Verbindung IX dargestellt und mit dem von uns erhaltenen Reduktionsprodukt verglichen; sie waren verschieden voneinander. Und durch besondere Versuche konnten wir feststellen, daß Diphenetyl-tribromäthan (I) beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Pyridin Bromwasserstoff nicht verliert, also auch unter den von uns bei der Reduktion eingehaltenen Bedingungen bestimmt nicht in Diphenetyl-dibromäthen (IX) übergeht.

Da wir in der Reaktionsflüssigkeit die Anwesenheit von Acetaldehyd mit Hilfe von fuchsinschwefliger Säure wahrscheinlich machen konnten, so kommen wir zu der Annahme, daß das Diphenetyl-tribromäthan (I) unter Dehydrierung des Äthanols zu Acetaldehyd (und vielleicht auch zu Essigsäure) zum Diphenetyl-dibromäthan (VII) reduziert wurde, wobei das Palladium als Katalysator wirkte.



In den Arylresten durch Halogen substituierte Tetraarylbutan-Abkömmlinge sind bisher noch nicht dargestellt und untersucht worden. Da wir vermuteten, daß diese Verbindungen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chemisches Zentralbl. 1927, I, 1159.

von den bisher studierten Tetraaryl-butan-Abkömmlingen abweichende Eigenschaften aufweisen würden, haben wir zunächst Verbindungen der p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butan-Reihe in den Kreis unserer Arbeiten einbezogen.

Das aus Chloralhydrat und Chlorbenzol nach O. Zeidler[1]) leicht zugängliche 1,1-p,p′-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (X) ging unter dem Einfluß von Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator beim Schütteln mit Wasserstoff je nach der Reaktionsdauer entweder in das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2, 2, 3, 3-tetrachlorbutan (XI) oder in das 1, 1, 4, 4-p,p′p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII) über. Von letzterem wurden zwei, wohl stereoisomere, Formen vom Schmp. 229° und vom Schmp. 174°, diese in geringer Menge, erhalten.

Während Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI) bei der katalytischen Reduktion Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten (XII) lieferte, verlor es beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig das Chlor in 2- und 3-Stellung vollkommen unter Bildung von Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (XIII). Dies ist insofern ein auffallender Reduktionsverlauf, als die bisher untersuchten Tetraaryl-2,2,3,3-tetrachlorbutane (analog XI) sowohl beim Behandeln mit Palladium und Wasserstoff als auch beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in 2- und 3-Stellung nur je ein Chloratom abgaben, das letzte aber festhielten und in Tetraaryl-2,3-dichlorbutene (analog XII) übergingen.

Die Reaktionsfähigkeit der in 2- und 3-Stellung befindlichen Chloratome ist also durch Eintritt von Chloratomen in die Phenylgruppen in p-Stellung zu der Butankohlenstoffkette gegen Zinkstaub und Eisessig gesteigert worden.

Natriumalkoholat entzog den beiden stereoisomeren 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbutenen-2 (XII) 2 Mol. Chlorwasserstoff und in auffallend hoher Ausbeute — etwa zu 93% — entstand 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (XIV). Dagegen konnte die Bildung von 1-p-Chlorphenyl-3-p,p′-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (XV), die nach den Erfahrungen bei den bisher untersuchten Tetraaryldichlorbutenen (analog XII) als Nebenreaktion erwartet wurde,

[1]) O. Zeidler, Ber. 7, 1181 (1874).

nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. Also auch der Verlauf der „Butatrienreaktion" ist durch die in die Phenylgruppen eingetretenen Chloratome verändert, und zwar begünstigt, worden.

Tetraphenyl-butatrien (analog XIV) ist in Acetonlösung gegen Kaliumpermanganat recht beständig. Im Gegensatz hierzu wurde Kaliumpermanganatlösung von in Aceton gelöstem Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) sofort entfärbt und ebenso entfärbte Tetra(chlorphenyl)-butatrien in Chloroformlösung eine Bromlösung. Chromsäure spaltete das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) in normaler Weise in Kohlendioxyd und p,p'-Dichlorbenzophenon (XVI).

Die bisher untersuchten Tetraaryl-butatriene erleiden unter dem Einfluß von Mineralsäuren und sogar von Essigsäure eine mehr oder weniger schnell verlaufende Umlagerung in die entsprechenden Indenderivate (analog XV).[1] Beim Erhitzen von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) mit Eisessig–Chlorwasserstoff im Einschlußrohr war auch nach mehreren Tagen diese Umlagerung noch sehr unvollkommen, und außerdem hatte sich hierbei eine Additionsverbindung aus 1 Mol. Tetra(chlorphenyl)-butatrien und 1 Mol. Chlorwasserstoff gebildet (XVII), welche von einer kochenden alkoholischen Natriumalkoholatlösung in Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zurückverwandelt wurde.

Auch diese Reaktion zeigt, daß Chloratome in den Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit der Seitenkette des Tetraphenylbutatriens stark beeinflussen.

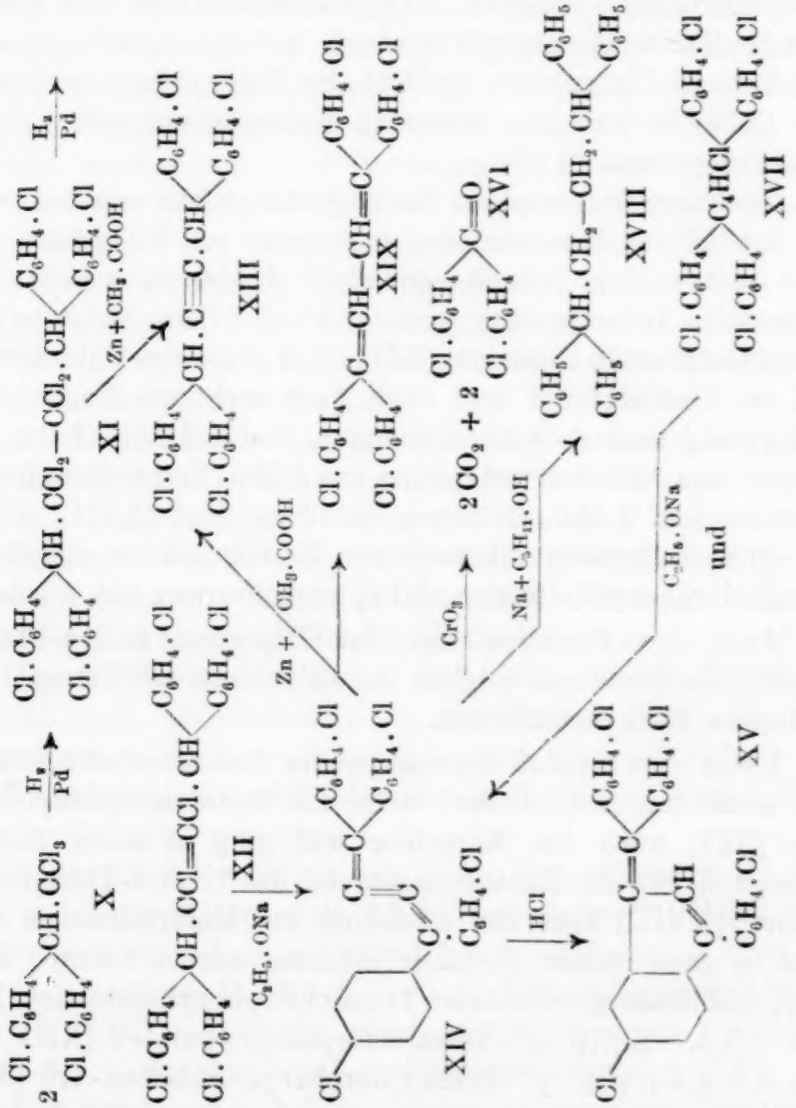
Unter dem Einfluß der energischen Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol verlor das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) auch das Kernchlor und ging in einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des 1,1,4,4-Tetraphenylbutans[2] (XVIII) über, der allerdings aus Materialmangel noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte. Zinkstaub und Eisessig reduzierten Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (XIII) und zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (XIX). Auch dieser Reduktionsverlauf war überraschend, da die bisher

[1] Nähere Mitteilung erfolgt demnächst.

[2] Valeur, Bl. [3] **29**, 688 (1903); K. Brand, Ber. **54**, 2004 (1921).

untersuchten Tetraaryl-butatriene von Zinkstaub und Eisessig nur zu den entsprechenden Tetraaryl-butadienen (analog XIX) reduziert wurden.

Unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes ging das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) in das in grünlich fluorescierenden Krystallen krystallisierende Dimere[1]) über, zeigte mithin das normale Verhalten der Tetraaryl-butatriene.



[1]) 0,0135 (0,0147) g Subst. in 0,2486 (0,2521) g Campher: $\Delta = 2{,}25\ (2{,}5\,^{\circ})$.

$(C_{28}H_{16}Cl_4)_2$ Ber. Mol.-Gew. 988 Schmp. (aus Chloroform):
Gef. „ 965, 933 323,5° u. Z.

Die Untersuchung substituierter Tetraphenylbutatriene wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Versuche

I. 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-tribromäthan

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II)

Zu einer in der Schüttelente reduzierten Aufschlämmung von 0,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator in 5 ccm Wasser und 15 ccm reinem Alkohol wurden, ohne den durch die Ente streichenden Wasserstoffstrom zu unterbrechen, 25 ccm reiner Alkohol und dann 5 g ($^1/_{100}$ Mol.) fein gepulvertes Diphenetyltribromäthan[1]) (I) gegeben und schließlich das Einfüllrohr der Ente mit einer Mischung von 60 ccm Alkohol und 10 ccm reinstem Pyridin nachgespült. Die an der Wasserstoffbürette angeschlossene Schüttelente wurde unter Erwärmen auf 45—50° bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme (210 bis 225 ccm; 0°, 760 mm) geschüttelt. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Diphenetyltribromäthan war im Verlaufe der Reduktion vollkommen in Lösung gegangen, und die Lösung schied beim Erkalten feine Kryställchen ab. Die abfiltrierte Mischung des Reduktionsproduktes und Katalysators (Filtrat A) gab beim erschöpfenden Auskochen mit Essigester eine Lösung, die beim Erkalten feine, eigenartig schwach rosa gefärbte Nädelchen von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) abschied. Die abgesaugten Krystalle (Mutterlauge B) verloren auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester die schwach rosa Farbe nicht und zeigten den Schmp. 184,5°. Eine kleine Probe des Butens wurde aus Eisessig in fast farblosen Kryställchen gleichfalls vom Schmp. 184,5° erhalten. Ausbeute an Tetraphenetyldibrombuten durchschnittlich 32,4%.

4,340 mg Subst.: 9,870 mg CO_2, 2,215 mg H_2O. — 0,1025, 0,1263 g Subst.: 0,0557, 0,0698 g AgBr.

$C_{36}H_{38}O_4Br_2$ (694,14)	Ber. C 62,2	H 5,5	Br 23,1	
	Gef. „ 62,0	„ 5,7	„ 23,1,	23,5.

Tetraphenetyl-dibrombuten löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, schwerer in heißem

[1]) K. Brand u. F. Kercher, Ber. **54**, 2016 (1921).

Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig und wird von Methanol und Äthanol sowohl in der Kälte als auch in der Wärme nur wenig aufgenommen.

Die bei verschiedenen Reduktionen erhaltenen und zusammen aufgearbeiteten Filtrate A ergaben keine definierbaren Verbindungen. Aus den vereinigten und eingeengten Filtraten B konnte dagegen in geringer Menge p,p′-Diäthoxy-stilben[1]) vom Schmp. 207,5° (kleine glänzende Blättchen) erhalten werden (III).

1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII)

Bei einigen in der eben beschriebenen Weise durchgeführten Reduktionen ging zwar das in Alkohol schwer lösliche Diphenetyl-tribromäthan beim Schütteln vollkommen in Lösung, doch konnte in der angeschlossenen Bürette ein Verbrauch an Wasserstoff nicht festgestellt werden. Der Inhalt der Schüttelente hinterließ beim Filtrieren (Filtrat A) auf dem Filter einen Rückstand, der in der Hauptsache aus dem Katalysator, vermischt mit sehr wenig 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) vom Schmp. 184,5°, welches mit Essigester ausgezogen werden konnte, bestand.

Das Filtrat A schied bei längerem Stehen eine beträchtliche Menge feiner, farbloser Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 104° zeigten und sich als das von Harris und Frankforter[2]) beschriebene 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII) erwiesen.

3,825m g Subst.: 7,145 mg CO_2, 1,730 mg H_2O. — 0,1035, 0,1384 g Subst.: 0,0922, 0,1232 g AgBr.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2$ (428)	Ber. C 50,5	H 4,7	Br 37,4	
	Gef. „ 50,9	„ 5,0	„ 37,9,	37,9.

Aldehyd konnte in der Reduktionsflüssigkeit mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden, und eine willkürliche Reproduktion des Reduktionsverlaufes gelang nicht.

Um eine Verwechslung des erhaltenen 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthans mit dem ebenfalls von Harris und Frankforter[2]) dargestellten 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (IX)

---

[1]) Wiechell, Ann. Chem. 279, 343 (1894).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1159.

auszuschließen, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Diphenetyl-tribromäthan bei dem oben beschriebenen Versuche unter dem Einfluß von Pyridin entstanden sein könnte, wurde 1 g Diphenetyl-tribromäthan mit Alkohol und Pyridin unter den bei der Reduktion angewandten Bedingungen vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 119—120°, bestanden mithin aus unverändertem Diphenetyl-tribromäthan. In der Mutterlauge konnten Bromionen weder mit Silbernitrat, noch mit Chlorwasser nachgewiesen werden.

1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (IX)

Eine heiße Lösung von 2 g Diphenetyl-tribromäthan in Alkohol wurde mit einem Überschuß von 10 prozent. alkoholischer Kalilauge etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen großen, farblosen Nadeln schmolzen nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 118,5°, und die Mutterlauge enthielt Bromionen in erheblicher Menge.

4,290 mg Subst.: 7,925 mg CO_2, 1,640 mg H_2O. — 0,1519 g Subst.: 0,1350 g AgBr.

$C_{18}H_{18}O_2Br_2$ (426)	Ber. C 50,7	H 4,2	Br 37,6
	Gef. „ 50,4	„ 4,3	„ 37,8.

Diphenetyl-dibromäthen entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform nicht. Es löst sich leicht in Benzol, Toluol, Essigester, Aceton, Chloroform und Pyridin, ebenso in heißem Eisessig, Methanol und Äthanol; mäßig löst es sich in kaltem Eisessig, Methanol und Äthanol.

1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthen (VIII)

Die Lösung von 1,5183 g Diphenetyl-dibromäthan in 60 ccm reinem Alkohol wurde mit einer frisch bereiteten Lösung von 3 g Natrium in 60 ccm reinem Alkohol 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbliebene Rückstand gab beim Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure eine bald fest werdende ölige Masse, die bequem abfiltriert werden konnte. Das Filtrat (A)

wurde unter Vermeidung von Verlusten aufgefangen und das Filter und dessen Inhalt gut ausgewaschen. Letzterer lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol große, wohl infolge von Spuren fremder Beimengungen schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 63,5° des von Harris und Frankforter[1]) beschriebenen 1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthens (Schmp. 64°) (VIII).

Eine 0,2631 g Diphenetyl-dibromäthan entsprechende Menge Filtrat gab das eine Mal 0,1162 g und das andere Mal 0,1163 g Bromsilber, d. s. 0,0495 und 0,0495 g Brom, gegen 0,04914 g Brom der Theorie.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (IV) aus Tetraphenetyl-dibrombuten (II)

a) Die folgenden Versuche wurden unter möglichster Vermeidung von Materialverlusten durchgeführt.

Etwa 2 g (genau gewogen) Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) und 50 ccm Eisessig wurden mit 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die schon nach kurzer Zeit entstandene Lösung des in Eisessig schwer löslichen Tetraphenetyl-dibrombutens wurde nach 6 stündiger Reaktionsdauer vom Zinkstaub ab in Wasser gegossen, der Zinkstaub mit 20 ccm Eisessig ausgekocht und diese Flüssigkeit zu der ersten gefügt. Die milchige, wäßrige Mischung wurde bis zur Klärung gekocht, das ausgeschiedene, bald erstarrte Öl wurde abfiltriert (Filtrat A), gut mit Wasser ausgewaschen und in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und das hierbei zurückgebliebene Tetraphenetylbutin gewogen.

Aus heißem Alkohol krystallisierte das Tetraphenetylbutin in Nadeln. Sie zeigten den gleichen Schmelzpunkt wie das von Brand und Horn[2]) auf elektrochemischem Wege erhaltene Präparat, 95—96° (Mischschmp. 95—96°), unterschied sich von diesem aber durch eine gelbliche Färbung, die auch beim Umkrystallisieren unter Zusatz von Sorboid II nicht verschwand und beim Kochen mit Eisessig stärker wurde.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1159.

[2]) Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 243 (1930).

Der Gehalt des Filtrates A an Bromionen wurde nach Volhard titriert.

Angewandte Menge Tetraphenetyldibrombuten	Abgespaltenes Brom		Gebildetes Tetraphenetyl-butin	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2,0006 g	0,4607 g	0,4299 g	1,5399 g	1,4703 g
1,9959 g	0,4596 g	0,4455 g	1,5364 g	1,4807 g

b) Die Lösung von 2 g Tetraphenetyl-dibrombuten in Alkohol wurde 6 Stunden lang mit 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten große, farblose Krystallnadeln von 1, 1, 4, 4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 (IV) ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren vollkommen farblos waren und wie das von Brand und Horn[1]) auf elektrochemischem Wege erhaltene Tetraphenetylbutin bei 96° schmolzen (Mischschmp. 96°). Ausbeute fast quantitativ.

4,405 mg Subst.: 13,070 mg CO_2, 2,845 mg H_2O.

$C_{36}H_{38}O_4$ (534,3) Ber. C 80,9 H 7,1
Gef. „ 80,9 „ 7,2

c) Versuche zur katalytischen Reduktion von Tetraphenetyl-dibrombuten

Die verschiedenen Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde in der Schüttelente der aufgeschlämmte Katalysator (0,3 g in 5 ccm Wasser und 15 ccm reinem Alkohol) reduziert, dann die heiße Lösung von 1 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 25 ccm Pyridin und schließlich 20 ccm alkoholische Kalilauge in die Ente unter Vermeidung von Luftzutritt eingesaugt. Bei allen Versuchen blieb die Reduktion aus, da sich das Tetraphenetyl-dibrombuten in der Ente wieder ausschied. Es konnte in unveränderter Form zurückgewonnen werden.

d) Die kochende Lösung von 0,5 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 175 ccm wasserfreiem Aceton wurde mit einer Lösung von 2 g wasserfreiem Natriumjodid in 25 ccm Aceton versetzt

[1]) Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 243 (1930).

und 6 Stunden im Sieden erhalten. Die mit Wasser verdünnte Lösung färbte Stärkelösung nicht blau — mithin war Jodabscheidung nicht erfolgt — und ließ das unveränderte Tetraphenetyldibrombuten vom Schmp. 184,5° fallen.

e) Die mit 1 g Kupferbronze versetzte kochende Lösung von 1 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 75 ccm trockenem Benzol wurde etwa 10 Stunden lang im Sieden erhalten. Die heiße filtrierte Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Benzols einen Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester als unverändertes Tetraphenetyl-dibrombuten vom Schmp. 184,5° erwies.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (V)

Die heiße amylalkoholische Lösung von etwa 1 g (genau gewogen) Tetraphenetyl-dibrombuten (II) wurde mit einer frischen Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm reinem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich bald orange und schied beim Erkalten feine orange Nädelchen ab, die abfiltriert, erst mit Alkohol, und dann mit heißem destilliertem Wasser ausgewaschen wurden. Die abgesaugten orangen Nädelchen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol den von Brand und Horn[1]) für das Tetraphenetylbutatrien (V) angegebenen Schmelzpunkt von 226°.

4,075 mg Subst.: 12,115 mg CO_2, 2,415 mg H_2O.

$C_{36}H_{36}O_4$ (532,3)	Ber. C 81,2	H 6,8
	Gef. „ 81,1	„ 6,6

Die amylalkoholische Mutterlauge und Waschflüssigkeiten wurden unter Vermeidung von Materialverlusten mit Wasserdampf vom Alkohol befreit und die im Kolben verbliebene braunrote, schmierige Masse nach dem Erkalten abfiltriert. Im Filtrat wurde das Brom nach Volhard titriert. 1,0074 g Tetraphenetyl-dibrombuten gaben statt der berechneten 0,2323 g Brom 0,2121 g Brom.

Die abfiltrierte, mit Wasserdampf nicht flüchtige, braunrote Masse lieferte beim Umlösen aus heißem Äthanol ein rotes krystallines Pulver, das ohne scharfen Schmelzpunkt

[1]) Dies. Journ. **115**, 369 (1927).

zwischen 115 und 120° zu einer roten Flüssigkeit zusammensinterte. Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung schied nach einem halben Jahre sehr geringe Mengen schön ausgebildeter, würfelförmiger Krystalle ab, die sich als das von K. Brand und O. Horn[1]) beschriebene 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (VI) vom Schmp. 122° erwiesen.

II. 1,1-p,p'-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII)

3,54 g ($^1/_{100}$ Mol.) Di(chlorphenyl)-trichloräthan[2]) wurden in gleicher Weise wie das Diphenetyl-tribromäthan mit Wasserstoff und Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator bei 45—50° so lange behandelt, bis sie 250 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen hatten. Das in Alkohol schwer lösliche Di(chlorphenyl)-trichloräthan ging im Laufe der Reduktion vollständig in Lösung, und die erkaltete Reduktionsflüssigkeit schied feine Kryställchen ab, welche mit dem Katalysator zusammen abfiltriert wurden (Filtrat A). Die Mischung von Katalysator und Reduktionsprodukt gab beim erschöpfenden Ausziehen mit kochendem Essigester ein Filtrat, das beim Stehen derbe, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 229° schmelzende, glänzende Krystalle von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII) abschied. Die eingeengten Essigester-Mutterlaugen lieferten noch weitere Mengen an Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, dessen Gesamtausbeute bis zu 35,6 % betrug.

4,200 mg Subst.: 9,160 mg CO_2, 1,320 mg H_2O. — 0,1486, 0,1078 g Subst.: 0,2273, 0,1633 g AgCl.

$C_{28}H_{18}Cl_6$ (566,9)	Ber. C 59,3	H 3,2	Cl 37,5
	Gef. „ 59,5	„ 3,5	„ 37,8, 37,5

Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, schwerer in heißem Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig, und fast gar nicht in Methanol und Äthanol.

---

[1]) Dies. Journ. 115, 369 (1927).
[2]) O. Zeidler, Ber. 7, 1181 (1874).

Das auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat A schied nach mehrtägigem Stehen eine farblose Krystallmasse ab, welche nach dem Absaugen (Mutterlauge B) und Umkrystallisieren aus Alkohol Krystallblättchen vom Schmp. 174° lieferte. Diese sind in Alkohol weitaus leichter löslich als das eben beschriebene Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmp. 229°, geben aber wie dieses mit kochender alkoholischer Kalilauge die „Butatrien-Reaktion" (Bildung gelber Nadeln) und sind demnach die niedriger schmelzende, stereoisomere Form des Tetra(chlorphenyl)-dichlorbutens. Die Ausbeute an Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmp. 174° ist äußerst gering.

4,415 mg Subst.: 9,565 mg CO_2, 1,360 mg H_2O. — 21,460 mg Subst.: 32,840 mg AgCl.

$C_{28}H_{18}Cl_6$ (566,9)	Ber. C 59,3	H 3,2	Cl 37,5
	Gef. „ 59,1	„ 3,4	„ 37,8

Die zur Bindung des Pyridins in Salzsäure gegossene Mutterlauge B schied eine Schmiere ab, die beim Verreiben mit Alkohol eine Lösung (C) und eine schmutziggelbe krystalline Masse gab. Letztere lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Ligroin zu festen Drusen vereinigte Krystallnadeln von unverändertem Di(chlorphenyl)-trichloräthan vom Schmp. 105°.

Da die Lösung C mit kochender alkoholischer Kalilauge orange Nadeln des bei 288° schmelzenden 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butatriens-1,2,3 (XIV) gab, enthielt sie also noch geringe Mengen von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, wohl in der bei 174° schmelzenden, leichter löslichen Form.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI)

3,54 g ($^1/_{100}$ Mol.) Di(chlorphenyl)-trichloräthan wurden zusammen mit 0,5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator, 10 ccm reinstem Pyridin und 100 ccm reinem Alkohol unter mäßigem Erwärmen bis zur Aufnahme von 112 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff geschüttelt. Reduktionsprodukt und Katalysator wurden abfiltriert und ersteres in kochendem Essigester aufgenommen. Die erkaltete Essigesterlösung schied beim Stehen

derbe, glänzende Krystalle von Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI) ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 271,5° schmolzen. Ausbeute bis zu 27,7%.

3,825 mg Subst.: 7,385 mg CO_2, 1,090 mg H_2O. — 19,635 mg Subst.: 35,085 mg AgCl.

$C_{28}H_{18}Cl_8$ (637,82)	Ber. C 52,7	H 2,8	Cl 44,5
	Gef. „ 52,7	„ 3,2	„ 44,2

Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, in Eisessig, in Aceton und in kaltem Essigester, leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform.

Reduktion von Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI)

a) In eine kleine Schüttelente, welche 0,5 g mit 5 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol angeschüttelten und in üblicher Weise reduzierten Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator enthielt, wurde unter Ausschluß von Luft eine Aufschlämmung von 1 g fein gepulvertem Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan in 10 ccm reinstem Pyridin und 70 ccm reinem Alkohol eingesaugt. Beim Schütteln der Ente unter gelindem Erwärmen wurden statt der zur Abspaltung von zwei Chloratomen nötigen 35 ccm 46 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen. Die in der beim Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten beschriebenen Weise aufgearbeitete Reduktionsflüssigkeit gab das bei 229° schmelzende Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, welches von kochender alkoholischer Kalilauge in das bei 288° (unter Zers.) schmelzende Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) verwandelt wurde.

b) Die kochende, mit 5 g Zinkstaub versetzte Lösung von 1 g Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan in 150 ccm Eisessig wurde mehrere Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden gehalten und die noch heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert. Das vom größten Teile des Eisessigs befreite Filtrat schied beim Eingießen in Wasser das entstandene 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 ab (XIII), welches beim Umkrystallisieren aus Essigester große, farblose Krystalle vom Schmp. 174° und beim Kochen mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung das bei 244,5° schmelzende Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (XIX) lieferte.

Da die Natriumalkoholatlösung eine geringe Orangefärbung zeigte, liegt die Vermutung nahe, daß das erhaltene Tetra-(chlorphenyl)-butin Spuren von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten enthielt.

Versuch zur Überführung von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten (XII) in Tetra(chlorphenyl)-butin (XIII) mit Natriumjodid

Eine kochende Lösung von 0,25 g Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten in 100 ccm wasserfreiem kochendem Aceton wurde mit einer Lösung von 2 g wasserfreiem Natriumjodid in 25 ccm trockenem Aceton 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte Lösung färbte Stärkelösung nicht blau — Jodabscheidung war also nicht erfolgt —, schied aber beim Stehen das Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmelzpunkt 229° unverändert ab.

1, 1, 4, 4-p, p′, p″, p‴-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1, 2, 3 (XIV)

Die kochende amylalkoholische Lösung von etwa 1 g (genau gewogen) Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten wurde mit einer frischen Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm reinem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sofort orange gewordene Lösung schied beim Erkalten orange Nädelchen von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) ab, welche unter Vermeidung von Materialverlust abfiltriert und zunächst mit Alkohol, dann mit heißem destilliertem Wasser gewaschen wurden. Sie wurden nach dem Trocknen und Wägen (siehe unten) aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 288° unter Zers.

3,650 mg Subst.: 9,085 mg CO_2, 1,195 mg H_2O. — 0,1121, 0,1844 g Subst.: 0,1320, 0,2121 g AgCl.

$C_{28}H_{16}Cl_4$ (493,97)	Ber. C 68,0	H 3,3	Cl 28,7
	Gef. „ 67,9	„ 3,7	„ 29,1, 28,5

Die amylalkoholische Mutterlauge, Waschalkohol und Waschwasser wurden mit Wasserdampf vom Alkohol befreit und das im Kolben verbliebene ausgeschiedene Harz abfiltriert. Im Filtrat wurde das Chlor nach Volhard titriert.

1,0404 g Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten ergeben statt
0,1301 g Chlor und 0,9065 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien
0,1183 g „ „ 0,8459 g „ (93,3 %).

Tetra(chlorphenyl)-butatrien löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Chloroform und Pyridin, mäßig in heißem Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Eisessig und Aceton. Heißes Methanol, Äthanol und heißer Amylalkohol nehmen das Tetra(chlorphenyl)-butatrien nur in sehr geringer Menge auf. Die Lösung von Tetra(chlorphenyl)-butatrien in Aceton entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort, ebenso seine Lösung in Chloroform Bromlösung.

Der bei der Verarbeitung einer größeren Menge von Tetra-(chlorphenyl)-dichlorbuten auf Tetra(chlorphenyl)-butatrien nach dem Abtreiben des Amylalkohols hinterbliebene harzige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde ein orangegelbes, in Alkohol schwer lösliches Pulver erhalten, das auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sehr unscharf zwischen 165—171° schmolz. Die Analyse gab über die Natur der erhaltenen Verbindung keine Auskunft.

3,715 mg Subst.: 9,185 mg CO_2, 1,400 mg H_2O.

Gef. C 67,4 H 4,2.

Vielleicht besteht das orangegelbe Pulver aus einer Mischung von Tetra(chlorphenyl)-butatrien und dem unten beschriebenen Chlorphenyl-di(chlorphenyl)methylen-chlorinden (XV). Ein geringer, in Alkohol ungelöst gebliebener Rest schmolz bei 288° unter Zers., er bestand mithin aus Tetra(chlorphenyl)-butatrien.

Oxydation von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV)

Die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 0,5015 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0,6—0,7 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 20 ccm Eisessig versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit zur Beseitigung von unverbrauchter Chromsäure mit einigen Tropfen Bisulfitlauge versetzt und im Vakuum vom größten Teil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene

p,p'-Dichlorbenzophenon (XVI) abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus Alkohol wurde das p,p'-Dichlorbenzophenon in großen, glänzenden, schwach grünlich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 145° erhalten.[1]) Das aus dem p,p'-Dichlorbenzophenon erhaltene Oxim zeigte den Schmp. 134°, während Dittrich 135° fand.[2])

0,5015 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien gaben statt 0,5096 g 0,4788 g = 94 % p,p'-Dichlorbenzophenon.

Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) und Chlorwasserstoff

Beim Erwärmen von 1 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien mit 30 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Einschlußrohr auf 100° konnte nach 10 Stunden noch keine Veränderung des Bombeninhalts wahrgenommen werden. Erst nach 75 stündigem Erhitzen war der größte Teil des Tetra(chlorphenyl)-butatriens in eine orangefarbige Krystallausscheidung übergegangen, die abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht wurde. Der geringe, in Alkohol sehr schwer lösliche Rückstand bestand aus unverändertem Tetra(chlorphenyl)-butatrien vom Schmp. 288°. Aus dem erkalteten alkoholischen Filtrat schieden sich nebeneinander orangefarbene Nädelchen und orange, aber heller gefärbte, rhombische Blättchen ab, die durch wiederholte fraktionierte Krystallisation schließlich voneinander getrennt werden konnten. Die hellen orangen Blättchen überwiegen über die Nädelchen und sind in Alkohol leichter löslich als diese. Die orangefarbenen Nädelchen schmolzen bei 222° und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie das Tetra(chlorphenyl)-butatrien; man darf sie wohl als das 1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (XV) ansprechen.

4,155 mg Subst.: 10,430 mg CO_2, 1,240 mg H_2O. — 20,170 mg Subst.: 23,710 mg AgCl.

$C_{28}H_{16}Cl_4$ (493,97)	Ber. C 68,0	H 3,3	Cl 28,7
	Gef. „ 68,4	„ 3,3	„ 29,1.

[1]) Der Grund für die grünliche Farbe des aus Tetra(chlorphenyl)-butatrien erhaltenen Dichlorbenzophenons ist noch nicht bekannt. Bei der Oxydation sowohl von Tetra(chlorphenyl)-butin als auch von Tetra-(chlorphenyl)-butadien wurde farbloses p,p'-Dichlorbenzophenon (Schmp. ebenfalls 145°); vgl. dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 247 (1930).

[2]) Ann. Chem. 264, 175—177 (1891).

Die in heller gefärbten rhombischen Blättchen krystallisierende Verbindung verlor bei nicht zu langem Kochen[1]) ihrer alkoholischen Lösung mit wenig Sorboid II wenigstens teilweise ihre Farbe und schied sich aus der filtrierten Lösung in grünlich gelben Blättchen ab. Eine vollkommene Entfärbung der Verbindung wurde auch beim Umkrystallisieren aus anderen Flüssigkeiten nicht erreicht. Die Verbindung schmilzt bei 158° und zeigt die Zusammensetzung einer Additionsverbindung von Chlorwasserstoff an Tetra(chlorphenyl)-butatrien.

4,210, 4,170 mg Subst.: 9,825, 9,755 mg CO_2, 1,275, 1,290 mg H_2O — 0,1021, 0,0930 g Subst.: 0,1383, 0,1252 g AgCl.

$C_{28}H_{17}Cl_5$ (530,44)	Ber. C 63,3	H 3,2	Cl 33,4
	Gef. „ 63,6, 63,8	„ 3,4, 3,5	„ 33,5, 33,3.

Beim mehrstündigen Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit einer frischen Lösung von Natrium in Alkohol wurde der bei 158° schmelzenden Verbindung 1 Mol. Chlorwasserstoff entzogen und das bei 288° unter Zersetzung schmelzende Tetra-(chlorphenyl)-butatrien zurückgebildet.

Reduktion von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zu Tetraphenylbutan (XVIII)

In die am Rückflußkühler siedende Lösung von 1 g Tetra-(chlorphenyl)-butatrien in 400 ccm Amylalkohol wurden nach und nach 13 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach längerem Kochen war die Lösung farblos geworden. Sobald sich alles Natrium gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit mit einer Mischung aus 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser versetzt, der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen und das in Öltröpfchen ausgeschiedene Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum vom Äther befreit. Das zurückgebliebene Öl wurde in heißem Alkohol aufgenommen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schließlich farblose Krystallblättchen erhalten, die halogenfrei waren, bei 110° schmolzen und die Zusammensetzung des 1,1,4,4-Tetraphenylbutans (XVIII) zeigten.

[1]) Bei zu langem Kochen und Verwendung von zuviel Tierkohle wird die Verbindung von dieser vollkommen aufgenommen.

4,140 mg Subst.: 14,040 mg CO_2, 2,660 mg H_2O.

$C_{28}H_{28}$ (362,21) Ber. C 92,7 H 7,2
Gef. „ 92,5 „ 7,2.

Aus Benzol krystallisierte die Verbindung genau wie Tetraphenylbutan mit Krystallbenzol und schmolz dann unter vorherigem Sintern zwischen 80 und 110°. Nach längerem gelinden Erwärmen der benzolhaltigen Krystalle stieg der Schmelzpunkt auf 108—114° und lag nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 114—117°. Obgleich 1,1,4,4-Tetraphenylbutan nach den Angaben von Valeur[1]) bei 121° schmilzt, glauben wir doch, daß das von uns erhaltene Reduktionsprodukt Tetraphenylbutan war, dessen Schmelzpunkt wohl durch Spuren von Beimengungen herabgedrückt wurde.

Reduktion des Tetra(chlorphenyl)-butatriens (XIV) mit Zinkstaub und Eisessig

Beim Kochen von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien mit 150 ccm Eisessig und 6 g Zinkstaub am Rückflußkühler ging das in Eisessig recht schwer lösliche Tetra(chlorphenyl)-butatrien bald in Lösung, welche sich allmählich aufhellte und schließlich vollkommen entfärbt wurde. Die nach mehrstündigem Kochen vom Zinkstaub abfiltrierte heiße Lösung wurde nach starkem Einengen im Vakuum in Wasser gegossen und das ausgeschiedene und abfiltrierte Reduktionsprodukt mit viel Äthanol ausgekocht. Der in sehr geringer Menge hinterbliebene grünliche krystalline Rückstand — nach dem Umkrystallisieren konnten gerade mit den erhaltenen Krystallen zwei Schmelzpunkte ausgeführt werden — krystallisiert aus Essigester in grünlich fluorescierenden Nadeln vom Schmelzpunkt des von Brand und Bausch[2]) aus Tetra(chlorphenyl)-butin erhaltenen 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butadiens-1,3 (XIX) vom Schmp. 244° (Mischschmelzpunkt 244°).

Das schwach gelbgrünlich gefärbte alkoholische Filtrat schied nach mehrtägigem Stehen Krystalle ab, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigester vollkommen farblos wurden, bei 173° schmolzen und gleiche Eigenschaften sowie dieselbe

[1]) Bl. [3] **29**, 688 (1903); vgl. auch K. Brand, Ber. **54**, 2004 (1921).
[2]) Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 246 (1930).

Zusammensetzung wie das von Brand und Bausch[1]) auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra-(chlorphenyl)-butin-2 (XIII) zeigten.

4,010 mg Subst.: 9,915 mg CO_2, 1,315 mg H_2O. — 14,215 mg Subst.: 16,510 mg AgCl.

$C_{28}H_{18}Cl_4$ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6
	Gef. „ 67,4	„ 3,7	„ 28,7.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Teil des Butins in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang mit Natriumalkoholat gekocht. Hierbei wurde das grüne, fluorescierende 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (XIX) vom Schmp. 244° (Mischschmelzpunkt 244°) erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 244 (1930).

Die elektrochemische Darstellung von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 und von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2

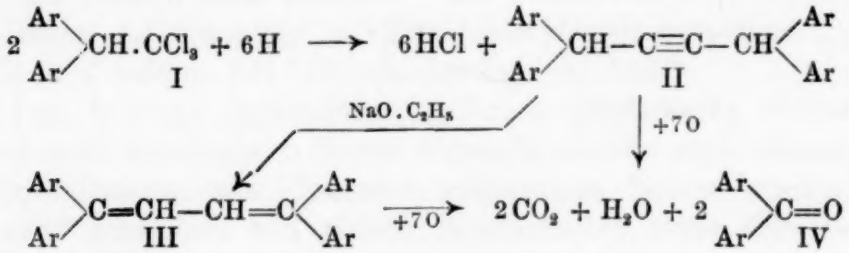
Von **K. Brand, Otto Horn** und **Walter Bausch**

(11. Mitteilung)

Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe

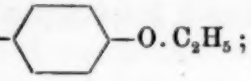
(Eingegangen am 4. Juni 1930)

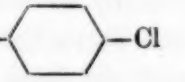
Für die in diesem Journal, 10. Mitteilung, S. 219ff., mitgeteilten Arbeiten in der Tetraarylbutanreihe war die Kenntnis der beiden in der Überschrift genannten Butine (IIa und IIb) erwünscht. Da Brand[1]) und Brand und M. Matsui[2]) zur Darstellung des Tetraphenyl-butins, des Tetra(p-tolyl)-butins und des Tetra(p-anisyl)-butins mit gutem Erfolg die elektrochemische Reduktion der entsprechenden 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloräthane (I) angewandt hatten, so versuchten wir, zu den gewünschten Verbindungen auf dem gleichen Wege zu gelangen. Tatsächlich ließen sich denn auch 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan (Ia) zum 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 (IIa) und 1,1-p,p′-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (Ib) zum 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (IIb) an einer Bleikathode in salzsaurer Lösung reduzieren:



[1]) Z. f. Elektrochem. **16**, 669 (1910); Ber. **46**, 2935 (1913).

[2]) Ber. **46**, 2942 (1913).

Ia, IIa, IIIa: Ar = 

Ib, IIb, IIIb, IV: Ar = 

Nebenher entstanden in geringer Menge p,p′-Diäthoxy-stilben (Va) und p,p′-Dichlor-stilben (Vb):

$$X.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.X \quad (V)$$

Va: X = $O.C_2H_5$
Vb: X = Cl

Aus der Reduktionsflüssigkeit des p,p′-Di(chlorphenyl)-trichloräthans (Ib) konnte eine geringe Menge von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 isoliert und durch den Schmelzpunkt und die „Butatrienreaktion" erkannt werden.

Tetraphenetyl- und Tetra(chlorphenyl)-butin (IIa und IIb) ähneln in ihrem Verhalten weitgehend den von Brand[1]) und von Brand und M. Matsui[2]) beschriebenen Tetraarylbutinen. Unter dem Einfluß von kochender alkoholischer Natriumalkoholatlösung spalten sich ihre dreifachen Bindungen in zwei konjugierte Doppelbindungen auf: Aus dem Tetraphenetyl-butin (IIa) entsteht das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (IIIa) und aus dem Tetra(chlorphenyl)-butin (IIb) das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb). Dieses Verhalten der aus Diphenetyl-trichloräthan (Ia) und Di(chlorphenyl-trichloräthan (Ib) erhaltenen Reduktionsprodukte läßt keinen Zweifel darüber, daß diese die beiden gesuchten Butine (IIa und IIb) auch wirklich sind. Diese Annahme wird noch dadurch sichergestellt, daß 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Alkohol eine mit dem Reduktionsprodukt aus Diphenetyl-trichloräthan (Ia) identische Verbindung gibt, die nur das gesuchte 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphentyl-butin-2 sein kann.[3])

Mit dem Reduktionsprodukt aus Di(chlorphenyl)-trichloräthan (Ib) ist aber die bei der Reduktion von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan erhaltene Verbindung

---

[1]) Z. f. Elektrochem. **16**, 669 (1910); Ber. **46**, 2935 (1913).
[2]) Ber. **46**, 2942 (1913).
[3]) K. Brand u. W. Bausch, dies. Journ. [2] **127**, 228 (1930).

identisch, die nur 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 sein kann.[1])

Von Chromsäure wird sowohl das Tetra(chlorphenyl)-butin (IIb) als auch das Tetra(chlorphenyl)-butadien (IIIb) zu Wasser, Kohlendioxyd und zu dem von Dittrich[2]) beschriebenen p,p′-Dichlorbenzophenon (IV) oxydiert.

Versuchsteil

Bei den unten beschriebenen Versuchen fand als Bad ein schlankes, hohes Becherglas mit eingesetzter Tonzelle Verwendung. Die Tonzelle nahm einen Bleiblechstreifen als Anode und 25 prozent. Schwefelsäure als Anolyten auf. Als Kathode diente ein Zylinder aus gelochtem Bleiblech von 250 qcm einseitiger Oberfläche, welcher die Tonzelle umschloß und samt dem Katholyten in dem Raum zwischen Becherglas und Tonzelle untergebracht war. Die Größen von Tonzelle, Kathode und Becherglas wurden so gewählt, daß der Katholyt die Kathode zwar vollkommen bedeckte, aber das obere Drittel der Tonzelle freiließ, um ein Überlaufen der während der Elektrolyse siedenden Kathodenflüssigkeit in die Tonzelle zu verhindern. Anode und Kathode wurden zur Entfernung etwa vorhandener Fremdmetalle vor dem Gebrauch in üblicher Weise formiert; letztere wurde vor jedem neuen Versuche gut gereinigt und gegebenfalls frisch formiert. Die Elektrolyse wurde bei der Temperatur des siedenden Wasserbades vorgenommen.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 (IIa) (H.)

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer siedenden Lösung von 18,5 g ($^1/_{20}$ Mol.) p,p′-Diphenetyl-trichloräthan in 250 ccm 96 prozent. Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure. Dem Katholyten wurden bei einer durchschnittlichen Klemmenspannung von 4,5 Volt (gegen Schluß der Elektrolyse etwas mehr) und einer Stromstärke von 3 Ampère statt 245,2 A-Min. 528 A-Min. zugeführt.

Die zu Beginn der Reduktion nur schwache Wasserstoffentwicklung wurde im Laufe des Versuchs stärker und gegen

[1]) K. Brand u. W. Bausch, dies. Journ. [2] 127, 238 (1930).
[2]) Ann. Chem. 264, 175 (1891).

dessen Ende recht lebhaft. Dabei nahm die Kathodenflüssigkeit gelbe Farbe an und schied namentlich auf der Kathode farblose Krystalle ab. Beim Erkalten setzte sie einen braunen, schmierigen Bodensatz ab, der bisweilen erstarrte. Blieb der Bodensatz ölig, so wurde er nach dem Abgießen der über ihm stehenden Flüssigkeit mehrmals mit Alkohol — unter jeweiligem Ersatz des verbrauchten Alkohols durch frischen — gut durchgearbeitet und so zum Erstarren gebracht. Die erstarrte Krystallmasse lieferte aus Äther schöne derbe Krystalle von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2, welches durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äthanol in farblose, bei 96° schmelzende Nädelchen überging. Die Ausbeute an Tetraphenetyl-butin betrug 35%.

4,180, 4,330 mg Subst.: 12,395, 12,79 mg CO_2, 2,73, 2,86 mg H_2O.

$C_{36}H_{38}O_4$ (534,3) Ber. C 80,9 H 7,2
Gef. „ 80,9, 80,6 „ 7,3, 7,4

Tetraphenetyl-butin löst sich sehr leicht in Pyridin und in Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester und in heißem Eisessig, weniger in kaltem Eisessig, mäßig in Äther und schwer in Methanol und in Äthanol.

Es ist identisch mit dem von Brand und Bausch[1]) durch Reduktion des Tetraphenetyl-dibrombutens gewonnenen Tetraphenetyl-butin.

Der auf der Kathode abgesetzte Krystallüberzug wurde mit siedendem Essigester heruntergelöst und zusammen mit dem in Äther schwer löslichen Anteil des Reduktionsproduktes aus Essigester umkrystallisiert. So wurden schöne, seidenglänzende Krystallblättchen des bei 207° schmelzenden p,p′-Diäthoxystilbens[2]) (Va) erhalten (Ausbeute 8%).

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (IIIa) (H.)

Die äthylalkoholische Lösung von 2,8 g Tetraphenetylbutin (IIa) wurde mit einer Lösung von 5,6 g Natrium in 225 ccm reinem 96 prozent. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das aus der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit verdünnter

[1]) Dies. Journ. [2] **127**, 228 (1930).
[2]) Wiechell, Ann. Chem. **279**, 343 (1894).

Essigsäure und heißem Wasser gut ausgewaschen und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystallisationen zeigten niemals einen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinterten zwischen 120 und 130° zusammen und bestanden wohl aus einem Gemisch von Tetraphenetyl-butadien mit noch unverändertem Tetraphenetyl-butin. Erst durch Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Methyläthylketon wurde das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 in schönen, grünlich fluorescierenden Nädelchen vom scharfen Schmp. 202° erhalten.

4,155 mg Subst.: 12,30 mg CO_2, 2,705 mg H_2O.

$C_{36}H_{38}O_4$ (534,3) Ber. C 80,9 H 7,2

Gef. „ 80,8 „ 7,3

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 ist in heißem Alkohol schwer löslich, etwas besser löslich in heißem Eisessig; leichter wird es aufgenommen von Methyläthylketon und Aceton, sehr leicht von Chloroform, Benzol, Toluol und Pyridin. Seine Lösungen zeigen grünstichige Farbe.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (IIb) (Ba.)

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer siedenden Lösung von 17,7 g ($^1/_{20}$ Mol.) p,p′-Di(chlorphenyl)-trichloräthan in 250 ccm 96 prozent. Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure. Dem Katholyten wurden statt 245,2 A-Min. 600 A-Min. zugeführt. Die Stromstärke betrug bei den einzelnen Versuchen 1,5, 2,0, 2,5 und 3 A, die Klemmenspannung 2,0, 2,5, 3,0 und 3,5 V. Eine wesentliche Beeinflussung der Endergebnisse der Elektroreduktion durch die Stromstärke bzw. die Stromdichte konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Auch bei diesen Versuchen wurde die anfangs träge Wasserstoffentwicklung gegen Ende der Elektrolyse recht lebhaft; die Kathodenflüssigkeit färbte sich gelb, und die Kathode überzog sich mit feinen farblosen Kryställchen. Die Hauptmenge dieser Kryställchen wurde nach beendeter Elektrolyse auf mechanischem Wege, der Rest mit siedendem Essigester von der Kathode abgelöst und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Die erhaltenen großen, farblosen Prismen zeigten den Schmp. 174° und die Zusammensetzung des 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butins-2 (IIb). Ausbeute 13%.

3,925 mg Subst.: 9,725 mg CO_2, 1,350 mg H_2O. — 20,220 g Subst.: 23,425 mg AgCl.

$C_{28}H_{18}Cl_4$ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6
	Gef. „ 67,6	„ 3,8	„ 28,7.

Tetra(chlorphenyl)-butin löst sich sehr leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, leicht in heißem und schwerer in kaltem Essigester, schwer in Aceton und Eisessig und sehr schwer in Methanol und Äthanol.

Beim Kochen von Tetra(chlorphenyl)-butin mit Zinkstaub und Eisessig wurde das Butin unverändert zurückerhalten.

Die ersten Anteile der aus der erkalteten Kathodenflüssigkeit abgeschiedenen, teils krystallisierten, teils öligen Masse hinterließen beim Durchrühren mit Äther einen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Essigester glänzende Blättchen vom Schmp. 209° gab. Die nur in geringer Menge erhaltene Verbindung nimmt sofort Brom auf und ist wahrscheinlich das p,p'-Dichlorstilben (Vb).

0,0092 g in 0,1019 g Campher: Δ = 13,5, 13,75°.

$C_{14}H_{10}Cl_2$	Ber. Mol.-Gew. 249,0	
	Gef. „	267,5, 262,0.

Die von dem vermutlichen Dichlorstilben abfiltrierte Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers eine schmierige Masse, die mit Alkohol ausgekocht wurde. Ein sehr geringer, hierbei nicht gelöster Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 228,5° und ging beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 vom Schmp. 288° über, bestand mithin aus dem von Brand und Bausch[1]) beschriebenen 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2.

Oxydation von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 zu p,p'-Dichlorbenzophenon (Ba.)

Die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butin und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 30 ccm Eisessig versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Bisulfitlauge

[1]) Dies. Journ. [2] 127, 231 (1930).

etwa unveränderte Chromsäure beseitigt und dann die Hauptmenge des Eisessigs durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gegeben und das ausgefallene Oxydationsprodukt abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden große, farblose Blättchen erhalten, die sich auf Grund ihres Schmelzpunktes von 145°, des Mischschmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften als p,p'-Dichlorbenzophenon [1]) (IV) erwiesen. Die Ausbeute an p,p'-Dichlorbenzophenon betrug 90,9% der Theorie.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb) (Ba.)

Die kochende Lösung von 1 g Tetra(chlorphenyl)-butin in 600 ccm reinem Alkohol wurde mit einer frischen Lösung von 2 g Natrium in 80 ccm reinem Alkohol versetzt und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit nahm sofort einen grünstichigen Ton an, und nach etwa einer halben Stunde begann die Abscheidung von kleinen, grünlich fluorescierenden Kryställchen. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Alkohol gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb) bildet grünliche, fluorescierende Krystalle vom Schmp. 244,5°. Ausbeute: 85% der Theorie.

[1]) 4,230 mg Subst.: 10,480 mg CO_2, 1,555 mg H_2O. — 20,435 mg, 0,1527 g Subst.: 23,810 mg, 0,1779 g AgCl.

$C_{26}H_{18}Cl_4$ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6	
	Gef. „ 67,6	„ 4,1	„ 28,8, 28,8	

Tetra(chlorphenyl)-butadien ist sehr leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, leicht löslich in heißem Essigester, schwerer in kaltem Essigester. In Aceton und Eisessig löst es sich nur mäßig und wird von Methanol und Äthanol fast gar nicht aufgenommen.

Durch Zinkstaub und Eisessig wurde das Tetra(chlorphenyl)-butadien nicht verändert.

---

[1]) Dittrich, Ann. Chem. **264**, 175 (1891).

Oxydation von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 zu p,p′-Dichlorbenzophenon (Ba.)

Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Mischung von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butadien und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise eine Lösung von 1 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 20 ccm Eisessig gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in der bei der Oxydation von Tetra(chlorphenyl)-butin beschriebenen Weise aufgearbeitet und gab statt der erwarteten 0,5060 g p,p′-Dichlorbenzophenon 0,4642 g, d. s. 91,7 %.

Das aus Alkohol umkrystallisierte p,p′-Dichlorbenzophenon bildete große, glänzende Blättchen vom Schmp. 144,5°.[1]) (Mischprobe: 144,5°.)

---

[1]) Dittrich, Ann. Chem. 264, 175 (1891).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV[1]):

Umsetzungen mit Halogenkohlenwasserstoffen kondensierter Ringsysteme

Von **Joseph Loevenich, Wilhelm Becker** und **Theobald Schröder**

(Eingegangen am 12. Juni 1930)

Wie die Untersuchungen ergeben haben, ist in den aliphatischen sowie den hydroaromatischen Halogenkohlenwasserstoffen die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms bedeutend größer als bei den aromatischen Halogenarylen bzw. Halogennaphthylen. Es lag daher nahe, Halogenkohlenwasserstoffe kondensierter Ringsysteme auf die Austauschfähigkeit ihres Halogenatoms zu untersuchen. So unternahmen wir es, das 2- und 9-Bromfluoren, sowie die drei bekannten Chlor- bzw. Bromanthracene auf die Austauschfähigkeit des Halogenatoms zu prüfen. Bei dem 2-Bromfluoren, das erst in jüngster Zeit dargestellt wurde, liegen über derartige Austauschreaktionen bisher keine Berichte vor. Wenn man die Konstitutionsformel des Fluorens betrachtet, so zeigt es sich, daß das Bromatom im 2-Bromfluoren sich in dem einen aromatischen Kern des Fluorens befindet, im Gegensatz zu dem 9-Bromfluoren, wo das Bromatom an einem Kohlenstoffatom steht, welches dem mittelständigen Fünfring angehört, so daß also zu erwarten stand, daß die Reaktionsfähigkeit beider Bromfluorene wesentlich unterschieden sein mußte. In der Tat zeigte es sich, daß das Bromatom im 2-Bromfluoren erheblich träger reagiert als das Bromatom im 9-Bromfluoren.

---

[1]) Ber. **62**, 3084 (1929).

So gab das 2-Bromfluoren mit Natriumacetat eine Umsetzung von nur 38%, während 9-Bromfluoren eine solche von 84,3% ergab. Mit Kaliumphenolat ergab 2-Bromfluoren etwa 18%, während 9-Bromfluoren 87% Umsetzung ergab. Ähnlich waren die Umsetzungszahlen von 2- und 9-Bromfluoren mit Phthalimidkalium, wobei das erstere 12%, letzteres dagegen 87% Umsetzung ergaben. Bei all diesen Versuchen, wie auch bei den folgenden mit den Halogenanthracenen wurde die Umsetzungsfähigkeit der Halogenatome auch quantitativ durch Titration bzw. gewichtsanalytische Bestimmung des abgespaltenen Halogens verfolgt. Hierbei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß sich bei den hier zur Untersuchung stehenden Halogenkohlenwasserstoffen keine absoluten Zahlen ergeben konnten, da die Temperaturen, unter denen die Einwirkungen vorgenommen werden mußten, so hoch lagen, daß unter Halogenabspaltung Verharzungen eintraten. Hieraus erklärt sich auch der teilweise sehr große Unterschied der durch Bestimmung des Halogens gefundenen Gesamtumsetzung und der Ausbeute an Reinprodukt.

Aus den angegebenen Umsetzungszahlen ergibt sich, daß im 2-Bromfluoren das Bromatom sich ebenso schlecht austauschen läßt wie das rein aromatisch gebundene Halogenatom, während im 9-Bromfluoren die Austauschfähigkeit des Halogenatoms in dem von Loevenich und Utsch untersuchten Cyclopentylbromid gleichkommt. Letztere Tatsache entspricht auch völlig der Sonderstellung, die die Methylengruppe im Fluorenmolekül einnimmt.

Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Vergleich der bisher untersuchten aromatischen und hydroaromatischen Halogenkohlenwasserstoffe in ihrer Umsetzungsfähigkeit gegenüber verschiedenen Einwirkungsprodukten:

	Natriumacetat	Kaliumphenolat
Brombenzol	50 %	91,5 %
α-Bromnaphthalin	12 „	71,7 „
β-Bromnaphthalin	42,7 „	47,1 „
2-Bromfluoren	37,9 „	52,5 „
9-Bromfluoren	84 „	87 „
Bromcyclopentan	89,6 „	70,1 „
α-Chloranthracen	35,4 „	—
β-Chloranthracen	7,3 „	—
m-Bromanthracen	49,1 „	34,5 „

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die drei von uns hier untersuchten Halogenanthracene bezüglich der Austausch fähigkeit ihres Halogenatoms wesentliche Unterschiede zeigen. Während das α-Bromanthracen sich mit Natriumacetat zu 35,4 % und das m-Bromanthracen zu 49,1 % umsetzte, erhielten wir beim β-Chloranthracen eine Umsetzung von nur 7,3 %. In ihrem Verhalten gegenüber Cyankali waren α- und β-Chloranthracen in gleicher Weise reaktionsfähig, während m-Bromanthracen fast die doppelte Umsetzungsfähigkeit besitzt. Auffallend verlief die Reaktion von Benzamid mit den drei Halogenanthracenen. Während α- und β-Chloranthracen überhaupt keine Umsetzung lieferten, reagierte das m-Bromanthracen zu 17,6 %.

Zusammenfassend aus den hier erwähnten Umsetzungen kann also gesagt werden, daß es auch in kondensierten Ringsystemen wesentlich auf die Stellung des Halogenatoms im Molekül ankommt, das zeigt sich einerseits beim 9-Bromfluoren, bei dem das Bromatom an der mittelständigen Methylengruppe steht, andererseits aber auch bei dem m-Bromanthracen, bei welchem ebenfalls das Halogenatom an dem Kohlenstoffatom steht, das die beiden Phenylkerne miteinander verknüpft. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß in letzterem Falle der Unterschied in der Austauschfähigkeit des Halogenatoms im m-Bromanthracen gegenüber dem α- und β-Chloranthracen nicht so bedeutend ist wie beim 9- und 2-Bromfluoren. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß im m-Bromanthracen wiederum das Halogenatom an einem Kohlenstoffatom steht, das einen Teil eines aromatischen Kernsystems bildet, was beim 9-Bromfluoren nicht der Fall ist; denn bei letzterem ist die Methylengruppe ein Teil des Fünfringes. Hieraus erklärt sich auch, daß sich das Bromatom im 9-Bromfluoren ebenso leicht austauschen läßt wie im Cyclopentylbromid.

Beschreibung der Versuche

I. Umsetzungen von 2-Bromfluoren

1. Mit Natriumacetat: Nach den Angaben von Rosenmund und Harms[1]) wurden 4,9 g 2-Bromfluoren, 5 g Natrium-

[1]) Ber. 53, 2232 (1920).

acetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 15 Stunden auf 220—230° und weitere 5 Stunden auf 270° im Bombenrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung mit Schwefelsäure erhielten wir 1,38 g oder 37,9% 2-Oxyfluoren. Nach dem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure hatte es den von Diels[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 138°.

Zur Bestimmung des durch die Umsetzung gebildeten Natriumbromids wurde die wie oben beschrieben mit Äther ausgeschüttelte schwefelsaure Lösung nach Entfernung des Äthers auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Titration nach Volhard 12,95 ccm n/10-Silbernitratlösung, was einer Gesamtumsetzung von 64,7% entsprach.

2. Mit Phenolkalium: Ein Gemisch von 3,3 g Kaliumphenolat, 4,9 g 2-Bromfluoren und 0,1 g Naturkupfer erhitzten wir etwa 7 Stunden auf 200—240°. Hierauf behandelten wir den Kolbeninhalt mehrmals mit Wasser und filtrierten von dem ungelöst gebliebenen ab. Das Filtrat füllten wir auf 500 ccm auf und titrierten hiervon 50 ccm mit 10,5 ccm einer n/10-Silberlösung, was einer Gesamtumsetzung von 52,5% gleichkam. Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 0,99 g oder 29,7% Fluoren übergingen. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Teil wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Äther extrahiert, um das nicht umgesetzte 2-Bromfluoren zu entfernen. Die in Äther unlösliche, braungefärbte Substanz wurde in Benzol gelöst; nach Behandeln mit Tierkohle konnten wir aus der Benzollösung 0,92 g oder 17,8% Fluorenyl-9-phenylester als schwach gelbgefärbtes Produkt ausfällen. Sein Schmelzpunkt lag oberhalb 260°.

0,0885 g Subst.: 0,2860 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 0,1562 g Subst. in 16,34 g Benzol: $\Delta = 0{,}199°$.

$C_{19}H_{14}O$	Ber. C 88,33	H 5,47	Mol.-Gew. 258,1
	Gef. „ 88,14	„ 5,56	„ 245.

3. Mit Phthalimidkalium: 4,9 g 2-Bromfluoren, 5,5 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat wurden 14 Stunden

[1]) Ber. 34, 1761 (1901).

in 50 ccm Nitrobenzol mit 0,1 g Naturkupfer zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Ansäuern mit Schwefelsäure behandelten wir die braune Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf, wobei mit dem Nitrobenzol auch das gebildete Fluoren überging. Um letzteres zu gewinnen, wurde die Nitrobenzollösung mit Zinn und Salzsäure zum Anilin reduziert und 2,26 g oder 6,8% Fluoren mit Wasserdampf überdestilliert.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Lösung wurde alkalisch gemacht und filtriert. Den Filterrückstand behandelten wir mehrmals auf dem Wasserbade mit 75 prozent. Schwefelsäure, aus der wir mit überschüssiger Sodalösung 0,076 g oder 2,1% Aminofluoren gewinnen konnten. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 2,45 ccm n/10-Silbernitratlösung 12,2%.

4. Mit Chlorkohlensäureester: Nach Loevenich und Loeser[1]) ließen wir 4,9 g 2-Bromfluoren mit 6 g Chlorkohlensäureäthylester und 230 g einprozent. Natriumamalgam 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und erhitzten das Reaktionsgemisch nach dieser Zeit noch 5 Stunden im Ölbade auf 130 bis 150°. Nach dem Erkalten extrahierten wir den Kolbeninhalt mehrmals mit heißem Äther, destillierten den Äther ab und verseiften den verbleibenden Rückstand durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert, der braungefärbte Rückstand mit Wasser aufgenommen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 0,15 g oder 4,52% Fluoren gewonnen werden konnten.

Die im Kolben nach Abdestillieren des Fluorens verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde nach Behandeln mit Tierkohle mit Salzsäure angesäuert, wobei die 2-Fluoren-carbonsäure ausfiel. Aus Eisessig umkrystallisiert, hatte die Säure in Übereinstimmung mit Fortner[2]) einen Zersetzungsschmelzpunkt von 260°. Ausbeute: 0,52 g oder 12,4%.

II. Umsetzungen von 9-Bromfluoren

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 4,9 g 9-Bromfluoren wurden mit einer Lösung von 6 g Kaliumcarbonat in

[1]) Ber. **60**, 320 (1927).
[2]) Monatsh. **25**, 448 (1904).

20 ccm Wasser am Rückflußkühler 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde in alkalischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, wobei 0,2 g oder 5,9% Fluoren übergingen.

Der nicht mit Wasserdampf übergegangene Anteil wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten fiel das 9-Oxyfluoren in weißen Nädelchen aus, die in Übereinstimmung mit Cohen[1]) einen Schmelzpunkt von 158° hatten. Ausbeute: 2,52 g oder 69,2%.

Das gebildete Kaliumbromid bestimmten wir in der anfangs erwähnten, mit Äther ausgeschüttelten wäßrigen Lösung nach Volhard. 50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 30,9 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung, was einer Gesamtumsetzung von 77,52% entsprach.

2. Mit Wasser und Bleioxyd: 4,9 g 9-Bromfluoren wurden mit 4,5 g Bleioxyd in 20 ccm Wasser 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie beim vorherigen Versuch. Ausbeute an 9-Oxyfluoren: 2,36 g oder 64,7%. Die Wasserdampfdestillation des Rückstandes der wäßrigen Lösung lieferte 0,113 g oder 3,4% Fluoren. Zur Bestimmung der Menge des gebildeten Bleibromids wurde die wäßrige Lösung und die Lösung des Rückstandes von Bleibromid und Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure vereinigt, auf 250 ccm aufgefüllt und titriert. Der Verbrauch von 29,3 ccm Silbernitratlösung ergab eine Gesamtumsetzung von 73,3%.

3. Mit Natriumäthylat: 9,8 g 9-Bromfluoren wurden mit einer konz. Lösung von 1,84 g Natrium in absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohol nahmen wir den Rückstand mit Wasser auf und schüttelten die wäßrige Lösung mit Äther aus. In der wäßrigen Lösung wurde das gebildete Natriumbromid durch Ausfällen als Silberbromid bestimmt, aus dessen Menge von 6,24 g sich eine Gesamtumsetzung von 83,1% ergab.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 38, 119 (1919).

Aus der ätherischen Lösung destillierten wir den Äther ab und behandelten den Rückstand mit Wasserdampf, wobei wir 0,312 g oder 4,7 % Fluoren erhielten.

Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Rückstand wurde wiederum mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und die hinterbliebene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Das 9-Äthoxyfluoren hatte in Übereinstimmung mit dem von Kliegl, Wünsch und Weigele[1]) erhaltenen Produkt einen Schmelzpunkt von 54°. Ausbeute: 16,16 g oder 73,3 %.

4. Mit Phenolkalium: 4,9 g 9-Bromfluoren und 3 g Phenolkalium erhitzten wir 3 Stunden auf 200—210° und ebenfalls 3 Stunden auf 230—240°. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Im Filtrat wurde nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Titration mit Silbernitratlösung eine Gesamtumsetzung von 91,6 % festgestellt. Der Filterrückstand wurde mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Tierkohle behandelt und mit heißem Wasser bis zur eben bleibenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 4,5 g oder 87,17 % Fluorenyl-9-phenyläther in gelblichen Krystallen vom Schmp. 152—156° aus.

0,1142 g Subst.: 0,3694 g CO_2, 0,0576 g H_2O. — 0,1984 g Subst. in 14,73 g Benzol: $\Delta = 0{,}282°$.

$C_{19}H_{14}O$	Ber. C 88,33	H 5,47	Mol.-Gew. 258,1	
	Gef. „ 88,22	„ 5,64	„ 243,6.	

5. Mit Phthalimidkalium: 7,39 g 9-Bromfluoren wurden mit 5,6 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Wir erhielten so 0,28 g oder 5,7 % Fluoren. Durch Titration der salpetersauren Lösung nach Volhard stellten wir eine Gesamtumsetzung von 98 % fest. Nach dem Umkrystallisieren des aus der schwefelsauren Lösung durch Neutralisation mit Natronlauge ausgefällten 9-Aminofluorens aus Ligroin betrug die Ausbeute 4,74 g oder 87,2 %. Der Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Kliegl, Wünsch und Weigele[2]) bei 62°.

---

[1]) Ber. 59, 640 (1926).
[2]) Ber. 59, 634 (1926).

III. Umsetzungen von α-Chloranthracen

1. Mit Natriumacetat: Ein Gemisch von 4,25 g α-Chloranthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat wurde mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 30 Stunden im Bombenrohr auf 230—275° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der mit 50prozent. Natronlauge ausgekocht wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fielen 0,62 g oder 16% α-Anthrol aus; es hatte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den von R. Schmidt[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 150°.

Zur Bestimmung des gebildeten Natriumchlorids wurde bei einem neuen Versuch der Inhalt der Röhre mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, abfiltriert und der Filterrückstand mehrmals mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Die so erhaltenen Filtrate wurden vereinigt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Beim Versetzen des klaren Filtrats mit Silbernitratlösung fielen 1,02 g AgCl aus, was einer Gesamtumsetzung von 35,4% entsprach.

2. Mit Kaliumcyanid: 8,5 g α-Chloranthracen und 10,4 g Kaliumcyanid wurden mit 0,5 g Kupfercyanür und 0,1 g Naturkupfer in 70 ccm einer 10% Wasser enthaltenden Glykollösung 31 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das rotgefärbte Reaktionsprodukt wurde abgenutscht und mit verdünnter Sodalösung gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure schieden sich aus der sodaalkalischen Lösung 1,03 g oder 12% α-Anthracencarbonsäure vom Schmp. 206° in Übereinstimmung mit Graebe und Liebermann[2]) aus. Eine Bildung von Anthracen wurde nicht beobachtet. Die quantitative Chlorbestimmung ergab bei einer Menge von 2,05 g AgCl eine Gesamtumsetzung von 16,2%.

3. Mit Chlorkohlensäureester: Nach den von Loevenich und Loeser[3]) angegebenen Versuchsbedingungen wurden 8,5 g α-Chloranthracen, 8,68 g Chlorkohlensäureester mit 267 g

[1]) Ber. 37, 70 (1904).
[2]) Ber. 2, 678 (1869).
[3]) Ber. 60, 320 (1927).

einprozent. Natriumamalgam 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit heißem Äther extrahiert und das vom Äther nicht Gelöste mit Eisessig ausgekocht. Die Äther- und Eisessiglösung wurde zur Trockne verdampft und der zurückgebliebene Ester zur Verseifung mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure 1 g oder 11,7% der oben bereits erwähnten α-Anthracencarbonsäure erhalten. Die Gesamtumsetzung betrug 12%.

4. Mit Phtalimidkalium: 8,5 g α-Chloranthracen, 11,1 g Phthalimidkalium, 0,5 g Natriumacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Nach Versetzen des Destillationsrückstandes mit Natronlauge wurde abfiltriert und der Niederschlag mit 70-prozent. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verseift und von dem nicht umgesetzten α-Chloranthracen abfiltriert. Beim Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Natronlauge fielen 1,2 g oder 15,2% α-Anthramin aus. Sein Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Pisovschi[1]) bei 119°. Die Gesamtumsetzung betrug 35,6%.

IV. Umsetzungen von β-Chloranthracen

1. Mit Natriumacetat: Nach dem Verfahren von Rosenmund und Harms wurde ein Gemisch von 4,25 g β-Chloranthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 20 Stunden auf 260—280° im Bombenrohr erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. 0,15 g oder 4,1% β-Oxyanthracen erhielten wir. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Gewicht von 0,12 g AgCl 7,25%.

2. Mit Phthalimidkalium: 4,25 g β-Chloranthracen, 5,55 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat wurden mit

[1]) Ber. 41, 1434 (1908).

0,1 g Naturkupfer in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie beim α-Chloranthracen. Wir erhielten 0,32 g oder 8,29 % β-Aminoanthracen. Der Schmelzpunkt von 262° stimmte mit dem von H. Römer[1]) angegebenen überein. Die Gesamtumsetzung, wie sie durch einen besonderen Versuch ermittelt wurde, betrug bei einer Menge von 0,6018 g AgCl 20,99 %.

3. Mit Kaliumcyanid: 8,5 g β-Chloranthracen und 10,4 g Kaliumcyanid wurden in 70 ccm einer 90 prozent., wäßrigen Glykollösung bei Gegenwart von 0,5 g Kupfercyanür und einer Spur Naturkupfer 31 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schieden sich im Kühler gelbe Blättchen von Anthracen ab. Die Reaktionsmasse wurde in der gleichen Weise aufgearbeitet wie vorher. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 0,8165 g AgCl 14,2 %. Aus der alkalischen Lösung des Rückstandes konnten 0,38 g oder 4,3 % β-Anthracencarbonsäure gewonnen werden. 0,28 g oder 3,9 % Anthracen hatten sich gebildet. Die erhaltene β-Anthracencarbonsäure hatte den von Weigert und Kummerer[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 272—276°.

V. Umsetzungen von m-Bromanthracen

1. Mit Natriumacetat: 6,43 g m-Bromanthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Kupferacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 30 Stunden auf 230 bis 290° im Bombenrohr erhitzt. Der gelbgefärbte Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde in verdünnter heißer Natronlauge gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei 1,07 g oder 22,1 % m-Oxyanthracen erhalten wurden. Sein Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Liebermann und Topf[3]) bei 163—170°. 2,3058 g AgBr wurden erhalten; mithin betrug die Gesamtumsetzung 49,12 %.

2. Mit Kaliumcyanid: 10,28 g m-Bromanthracen und 5,2 g Kaliumcyanid wurden mit 0,5 g Kupfercyanür und 0,1 g

[1]) Ber. **15**, 223 (1882).
[2]) Ber. **47**, 905 (1914).
[3]) Chem. Zentralbl. **1903**, II, 197.

Naturkupfer in 40 ccm einer 90 prozent. wäßrigen Glykollösung 31 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure schieden sich 1,69 g oder 19 % m-Anthracencarbonsäure in rotbraunen Flocken aus. Nach dem Umkrystallisieren hatte die m-Anthracencarbonsäure in Übereinstimmung mit Liebermann und Zsuffa[1]) einen Schmelzpunkt von 214°. 0,56 g oder 7,9 % Anthracen hatten sich gebildet. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 2,32 g AgBr 30,9 %.

3. Mit Benzamid: 20,56 g m-Bromanthracen, 14,52 g Benzamid, 7 g geglühtes Natriumcarbonat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 100 ccm Nitrobenzol 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde aus dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsgemisch das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand abfiltriert und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wobei wir 13,8 g oder 58,1 % Benzoyl-m-anthramid in Form von schwach grüngefärbten Blättchen vom Schmp. 240—242° erhielten. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 12,98 g AgBr 86,4 %.

0,1149 g Subst.: 0,3579 g CO_2, 0,05 g H_2O. — 0,1485 g Subst.: 5,85 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{21}H_{15}NO$	Ber. C 84,81	H 5,09	N 4,71
	Gef. „ 84,95	„ 4,87	„ 4,56.

4. Mit Phthalimidkalium: 10,28 g m-Bromanthracen, 11,1 g Phthalimidkalium, 0,5 g Natriumacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Ausbeute an m-Aminoanthracen: 1,4 g oder 18,2 %. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 3,07 g AgBr 40,84 %.

5. Mit Chlorkohlensäureester: Nach den von Loevenich und Loeser angegebenen Versuchsbedingungen wurden 10,28 g m-Bromanthracen, 8,68 g Chlorkohlensäureester mit 267 g einprozent. Natriumamalgam 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und danach 4 Stunden auf

[1]) Ber. 44, 205, 208 (1911).

140—150° am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Wir erhielten 0,35 g oder 3,9% m-Anthracencarbonsäure neben 5,6% Anthracen. Der von Äther und Eisessig nicht gelöste Rückstand bildete eine grüngelbe Substanz, die sich nicht umkrystallisieren ließ und einen Schmelzpunkt von über 300° zeigte. Wie eine Quecksilberbestimmung ergab, handelte es sich um 9,9-Quecksilberdianthryl, dessen Menge 0,9 g oder 8,1% betrug. Die Gesamtumsetzung war also 17,6%.

0,1345 g Subst.: 0,0562 g HgS.

$C_{28}H_{18}Hg$ Ber. Hg 36,16 Gef. Hg 36,02.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol

Von **Arnold Weißberger** und **Herbert Bach**

(Eingegangen am 26. Juni 1930)

Bei der Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol bildet sich neben wenig Isohydrobenzoin nach A. Breuer und Th. Zincke[1]) Hydrobenzoin bei kleinen Ansätzen (bis 10 g) in Ausbeuten von etwa 35%. Außerdem entsteht viel Benzoesäure und eine Verbindung vom Schmp. 233°. Nach der Untersuchung des einen von uns über die Autoxydation von Benzoin in alkalischer Lösung[2]) war anzunehmen, daß die Benzoesäure durch Einwirkung des Luftsauerstoffes entsteht. Deshalb führten wir die Reduktion zur Darstellung der beiden Verbindungen für eine physikalische Untersuchung unter Luftabschluß aus.

In einem entsprechend ausgerüsteten Rundkolben wurden 20 g Benzoin in 150 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Stickstoff bei 50° innerhalb von 2 Std. mit 200 g 4 prozent. Natriumamalgam versetzt. Während des Eintragens und zwei weitere Stunden wurde kräftig gerührt. Die anschließende Aufarbeitung ergab 14 g Hydrobenzoin (70% d. Th.) und 3,2 g Isohydrobenzoin (16% d. Th.).

Die von Breuer und Zincke beschriebene Verbindung vom Schmp. 233° wurde hierbei nicht beobachtet, wohl aber bei einem anderen Ansatz mit der doppelten Menge Benzoin, der nach kürzerer Zeit, nachdem sich gerade alles Benzoin gelöst hatte, abgebrochen wurde, und dessen Aufarbeitung neben 3,2 g unverändertem Benzoin 22,6 g Hydrobenzoin, 2,75 g Iso-

[1]) Ann. Chem. **198**, 151 (1879).
[2]) Ber. **61**, 1942 (1929).

hydrobenzoin und 2,3 g einer Verbindung vom ungefähren Schmp. 230° lieferte.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90prozent. Alkohol, wobei man die Substanz zu dem siedenden Lösungmittel gibt und nach dem Auflösen gleich abkühlen läßt (s. unten), schmelzen die weißen glänzenden Nadeln bei 230° in den Apparat gebracht bei 243—244° (u) 249—250° (k).

Breuer und Zincke erkannten ihrer Verbindung nach den Verbrennungswerten die Formel $C_{28}H_{26}O_4$ zu und vermuteten, daß sie identisch mit der von H. Goldenberg[1]) bei der Reduktion des Benzoins in saurer Lösung erhaltenen Verbindung vom Schmp. 208° ist. Goldenberg hielt seine Verbindung für das Benzoinpinakon. Diese Formulierung wurde von A. Sagumeni[2]) bestritten und nach H. Kauffmann[3]) unterscheidet sich das von ihm durch elektrolytische Reduktion von Benzil oder Benzoin dargestellte Benzoinpinakon in einigen Punkten von den Verbindungen der genannten Autoren. Die Verbrennungswerte unserer Substanz stimmen auf die Formel des Benzoinpinakons

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).CH(OH).C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

mit alkoholischem Kali ein, weshalb die Verbindung bei längerer Dauer der Reduktion (s. oben) verschwindet. Die Verschiedenheit der von den verschiedenen Autoren beobachteten Schmelzpunkte erklärt sich also einmal aus der Zersetzung des Pinakons beim Schmelzen und ferner damit, daß auch beim Erhitzen in Alkohol, also beim Umkrystallisieren schon eine Veränderung eintritt. Für die Formel einer Verbindung von der doppelten Molekulargröße des Benzoins entschied schließlich die Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der Zersetzlichkeit der Substanz und ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol kryoskopisch in Dioxan[1]), das sich hierbei ausgezeichnet bewährte, ausgeführt wurde.

Das von der I. G. Farbenindustrie bezogene Dioxan war mit Chlorcalcium und wiederholt mit Natrium getrocknet und an einer 50 cm langen, 3,5 cm weiten Hempelschen Kolonne mit Raschig-Ringen aus Glas (1 cm) destilliert. $Sdp._{760}$ 100,6—100,9° (Ölbad 116°).

0,0628, 0,1122, 0,1941, 0,3147 g Subst. in 15,5 g Dioxan (Schmelzpunkt 11,0°, K_k 4950).

Δ = 0,048, 0,086, 0,148, 0,238°

Mol.-Gew.: Ber. 426,35 Gef. 418, 417, 419, 422.

Um Bedenken zu zerstreuen, dieses Molekulargewicht könne durch dimolare Assoziation der hydroxylhaltigen Substanz in dem hydroxylfreien Lösungsmittel hervorgerufen sein, haben wir die Molekulargewichte der ebenfalls hydroxylhaltigen Verbindungen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin in Dioxan bestimmt. Sie sind normal und zeigen, daß eine Molekülassoziation in unserem Falle nicht zu befürchten ist.

Hydrobenzoin.

0,1400, 0,2860 g Subst. in 15,5 g Dioxan (s. o.).

Δ = 0,200, 0,414° Mol.-Gew.: Ber. 214,1 Gef. 223, 220.

Isohydrobenzoin.

0,2803, 0,5235 g Subst. in 15,5 g Dioxan (s. o.).

Δ = 0,417, 0,748° Mol.-Gew.: Ber. 214,1 Gef. 215, 223.

[1]) L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 59, 2844 (1926); W. Herz u. E. Lorentz, Ph. Ch. 140, 406 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe

II. Mitteilung:

Über Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfone

Von **Josef Zehenter** und **Friedrich Plass**

(Eingegangen am 26. Juni 1930)

In der I. Mitteilung über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe wurde das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon beschrieben [1]), welches sich beim Erhitzen von Phenol und p-Kresol mit Schwefelsäure bildet.

In den folgenden Zeilen soll nun über drei Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfone berichtet werden, die bei der Einwirkung von Phenol, o-Kresol und Vitriolöl entstehen. Bereitet auch ihre Trennung Schwierigkeiten, so ist es doch gelungen, drei gut gekennzeichnete Verbindungen zu gewinnen, wobei der Vorgang sich kurz durch die Gleichung

$$C_6H_5OH + C_6H_4{}^{2}CH_3{}^{1}OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4OH{-}SO_2{-}C_6H_3{}^{2}CH_3{}^{1}OH + 2H_2O$$

ausdrücken läßt. Praktisch bilden sich bei dieser Reaktion als Nebenprodukte 4, 4′-Dioxydiphenylsulfon, Orthooxytolylsulfon und Sulfosäuren der angewandten Phenole, wobei Temperatur, Dauer des Erhitzens, Konzentration des Vitriolöls, Mengenverhältnisse der Phenole von Einfluß auf die Ausbeute sind. So hat sich u. a. herausgestellt, daß ein Überschuß von Phenol gegenüber dem o-Kresol die Menge der sich bildenden gemischten Oxysulfone vermehrt. Theoretisch sind, wenn eine Umlagerung der Methyl- und Hydroxylgruppe ausgeschlossen ist und die Sulfongruppe ($SO_2<$) an der gleichen Stelle in den Benzolkernen eingreift, vier Isomere möglich. Der Einfachheit

[1]) Dies. Journ. [2] **123**, 276 (1929).

wegen sollen die hier gefundenen drei Isomeren als α-Oxysulfon (Schmp. 246—247°), β-Oxysulfon (Schmp. 237°) und γ-Oxysulfon (Schmp. 204°) bezeichnet werden, wobei dem ersten auf Grund der sich daraus bildenden Sulfosäuren, der Paraphenolsulfosäure und der 1-Oxy-2-methylbenzol-sulfosäure-(4) wahrscheinlich die Konstitution eines 1-Oxybenzol-1-Oxy-2-methylbenzol-4-sulfons zukommt. Welcher Aufbau dem β- und γ-Oxysulfon entspricht, konnte wegen Materialmangels einstweilen nicht festgestellt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei allen drei Oxysulfonen ziemlich gleich, sie sind mehr oder minder schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol und Petroleumäther. Was die Ausbeute betrifft, so ist dieselbe gut für das α-Oxysulfon, gering an β-Oxysulfon und besonders an γ-Oxysulfon.

Experimenteller Teil

Ein Gemisch von 50 g Phenol, 25 g o-Kresol und 34 g Vitriolöl (8—10% SO_3) wird durch 5 Stunden auf 175—180° erhitzt, worauf die dunkelrote, sirupartige Masse in ungefähr 500 ccm Wasser gegossen wird. Sie erstarrt nach und nach körnig. Zur Entfernung der gebildeten Sulfosäuren wird sie abfiltriert und ausgewaschen. Im Rückstand sind dann die Oxysulfone, deren Trennung, kurz angedeutet[1]), in der Weise geschieht, daß das Rohprodukt in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen wird. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle sind wesentlich o-Oxytolylsulfon (Schmp. 263°). Das alkoholische Filtrat wird eingeengt, bis Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Dieselben werden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit siedend heißem Wasser gereinigt und stellen das Hauptprodukt zur Gewinnung des α-Oxysulfons dar. Die Filtrate von demselben geben nach längerem Stehen kahnförmige Gebilde, welche bei weiterer Reinigung das β-Oxysulfon liefern. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Konzentration Krystalle, welche dem γ-Oxysulfon entsprechen.

[1]) Ausführlich ist die schwierige und zeitraubende Trennung in der Dissertation von Friedrich Plass (Innsbruck, Universität, Mai 1930) angegeben.

I. *α*-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (*α*-Oxysulfon)

Das früher erwähnte Produkt zur Gewinnung des *α*-Oxysulfons wird mit Essigsäureanhydrid acetyliert, worauf sich der in Alkohol schwer lösliche Ester des genannten Sulfons von dem leicht löslichen Ester des noch vorhandenen o-Oxytolylsulfons trennen läßt. Verseifen des ersteren mit Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol liefert das reine *α*-Oxysulfon, aus Prismen bestehend, mit einem Schmp. 246—247°. Die Elementaranalyse der Substanz ergab:

0,1656 g Subst.: 0,1440 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,2343 g Subst.: 0,5122 g CO_2, 0,0987 g H_2O, 0,2063 g $BaSO_4$ (Dennstedt).

$C_{13}H_{12}O_4S$	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14	
	Gef. „ 59,49	„ 4,70	„ 11,95,	12,06.

Acetylester: farblose Prismen, Schmp. 129°, dargestellt wie oben angegeben.

0,1694 g Subst.: 0,1143 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{16}O_6S$	Ber. S 9,21	Gef. S 9,26.

Benzoylester, erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Sulfons, farblose, seidenglänzende Prismen, Schmp. 188°.

0,1523 g Subst.: 0,0762 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{20}O_6S$	Ber. S 6,79	Gef. S 6,87.

Nitroderivat. Bildet sich bei Einwirkung der zehnfachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) auf das Sulfon unter Erwärmen auf 100°. Die nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser erhaltene Masse wird aus Eisessig umkrystallisiert. Prismenförmige Krystalle, Schmp. 210—212°.

0,1694 g Subst: 0,1107 g $BaSO_4$. — 4,418, 4,413 mg Subst.: 0,3263 ccm N (23°, 717 mm), 0,3332 ccm N (23°, 706 mm).

$C_{13}H_{10}(NO_2)_2O_4S$	Ber. N 7,90	S 9,06	
	Gef. „ 8,03, 8,09	„ 8,97.	

Bei Anwendung von konz. Salpetersäure findet Abspaltung von Schwefelsäure statt.

Bromderivat. Bei Einwirkung von Brom im Überschusse entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein Tribrom-*α*-oxysulfon, welches nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Prismen bildet. Schmp. 266—267°.

0,1696 g Subst.: 0,1894 g AgBr, 0,0806 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_4Br_3S$	Ber. Br 47,87	S 6,40
	Gef. „ 47,53	„ 6,52.

Wirkt auf α-Oxysulfon die 4—5 fache Menge konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so löst es sich nach einigen Tagen vollständig auf. Verdünnt man mit Wasser, bleibt die Lösung klar, es hat sich, ähnlich den anderen Oxysulfonen, eine Oxysulfondisulfosäure gebildet, wie aus der Analyse des Bariumsalzes, erhalten durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat, hervorgeht.

0,3270 g lufttrockene Subst. bei 110°: 0,0302 g H_2O, 0,1861 g $BaSO_4$.

$(C_{13}H_8O_{10}S_3Ba_2 + 3H_2O) + 4H_2O$	Ber. $4H_2O$ 8,77	Gef. $4H_2O$ 9,24
$C_{13}H_8O_{10}S_3Ba_2 + 3H_2O$	Ber. Ba 36,68	Gef. Ba 36,89.

Das Salz bildet nadelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen als 110° tritt Zersetzung ein.

Beim Erhitzen des α-Oxysulfons mit konz. Schwefelsäure auf 100° tritt rasch Lösung ein; aus der mit Bariumcarbonat abgesättigten Flüssigkeit scheiden sich zuerst Krystalle ab, welche nach ihrer Reinigung dem früher erwähnten $C_{13}H_8O_{10}S_3Ba_2 + 7H_2O$ entsprechen, in der Mutterlauge sind die Bariumsalze der Paraphenolsulfosäure und der Orthokresolparasulfosäure enthalten.

II. β-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (β-Oxysulfon)

Aus den alkoholischen Filtraten von der Gewinnung und Reinigung des α-Oxysulfons werden durch Fällen mit heißem Wasser und Umkrystallisieren aus demselben schließlich zarte, stäbchenförmige Gebilde mit einem Schmelzpunkt von 237° erhalten, das β-Oxysulfon darstellend. Krystallwasser wurde keines gefunden.

0,1172 g Subst.: 0,1045 g $BaSO_4$. — 0,2516 g Subst.: 0,5485 g CO_2, 0,1112 g H_2O, 0,2215 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_4S$	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14
	Gef. „ 59,46	„ 4,94	„ 12,25, 12,09.

Acetylderivat, mit Essigsäureanhydrid erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert: nadelförmige Krystalle mit Schmelzpunkt 134—135°.

0,1790 g Subst.: 0,1206 g $BaSO_4$. — 0,2399 g Subst.: 0,5170 g CO_2, 0,0974 g H_2O, 0,1659 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{16}O_6S$	Ber. C 58,59	H 4,63	S 9,21	
	Gef. „ 58,77	„ 4,55	„ 9,25, 9,49.	

Beim Verseifen des Acetylderivats und des unten beschriebenen Benzoylderivats stellt sich die bemerkenswerte Erscheinung ein, daß eine Umlagerung stattfindet, indem sich α-Oxysulfon bildet. Eine Reinigung des β-Oxysulfons über sein Acetyl- bzw. Benzoylderivat ist daher nicht durchführbar und muß umständliches Umkrystallisieren angewendet werden. Der Grund für diese Umlagerung scheint auf die Gegenwart von Essigsäure bzw. Benzoesäure zurückzuführen zu sein, da β-Oxysulfon beim Erhitzen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure, als auch mit verdünnter Salzsäure oder Wasser keine Änderung erleidet.

Benzoylderivat. Gewonnen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Sulfons, farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen, Schmp. 196°.

0,1534 g Subst.: 0,0738 g $BaSO_4$. — 0,2300 g Subst.: 0,5805 g CO_2, 0,0913 g H_2O, 0,1090 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{20}O_6S$	Ber. C 68,61	H 4,27	S 6,79	
	Gef. „ 68,83	„ 4,44	„ 6,60, 6,50.	

Nitroderivat. Wie beim α-Oxysulfon bildet sich in ähnlicher Weise ein Dinitroabkömmling. Aus Eisessig umkrystallisiert hellgelbe Blättchen mit Schmp. 214—215°. Ein Teil des Sulfons wird unter Abscheidung von Schwefelsäure zersetzt.

3,378 mg Subst.: 0,251 ccm N (23°, 708 mm).

$C_{13}H_{10}O_8N_2S$	Ber. N 7,91	Gef. N 7,98.

Bromderivat. Arbeitet man unter denselben Bedingungen wie beim α-Oxysulfon, bildet sich eine dreifach bromierte Verbindung, welche, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Prismen bildet. Schmp. 270—271°.

0,1752 g Subst.: 0,1962 g AgBr, 0,0856 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_4Br_3S$	Ber. Br 47,87	S 6,40	
	Gef. „ 47,66	„ 6,70.	

Liegen auch die Schmelzpunkte des α- und β-Oxysulfons, sowie ihrer Derivate verhältnismäßig nahe beieinander, muß

aus den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, sowie der Konstanz der Schmelzpunkte trotz öfteren Umkrystallisierens angenommen worden, daß zwei verschiedene Oxysulfone vorliegen.

III. γ-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (γ-Oxysulfon)

Aus den Mutterlaugen des β-Oxysulfons scheiden sich Krystalle ab, welche zur Trennung von geringen Mengen des letzteren in üblicher Weise in die Benzoylderivate übergeführt wurden. Von denselben ist das des β-Oxysulfons in Alkohol schwer, das des γ-Oxysulfons leicht löslich. Durch Verseifung des leicht löslichen Anteils mit Kalilauge, Ansäuern mit Salzsäure, Entfernung der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure mit heißem Benzol und Umkrystallisieren des in demselben unlöslichen Teils aus Wasser, erhält man farblose Nadeln mit dem Schmp. 204°. Krystallwasserfrei.

0,1601 g Subst.: 0,1412 g $BaSO_4$. — 0,2596 g Subst.: 0,5635 g CO_2, 0,1031 g H_2O, 0,2313 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_4S$	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14	
	Gef. „ 59,20	„ 4,44	„ 12,11,	12,23.

Acetylderivat. Gewonnen wie die Ester der Isomeren, aus verdünntem Alkohol in derben Prismen zu erhalten. Schmp. 120°.

Benzoylderivat. Gleichfalls in ähnlicher Weise dargestellt wie die früheren. Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 155°.

0,2603 g Subst.: 0,6548 g CO_2, 0,1016 g H_2O, 0,1292 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{20}O_6S$	Ber. C 68,61	H 4,27	S 6,79
	Gef. „ 68,60	„ 4,37	„ 6,81.

Es hat sich wie beim α- und β-Oxysulfon ein Dibenzoylderivat gebildet.

Was die bei der Darstellung der drei beschriebenen Oxysulfone nebenher entstehenden Sulfosäuren betrifft, so ist die Hauptmenge derselben p-Phenolsulfosäure; in geringerer Menge bildet sich auch o-Kresol-p-sulfosäure.

Zum Schlusse sei der Demonstratorin am hiesigen Institut, Frl. Hildegard Huber, für die Ausführung der Mikrostickstoffbestimmungen der beste Dank gesagt.